

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Estudio cromatográfico en fase gaseosa de las correlaciones
entre parámetros de retención y estructura molecular para
derivados de aminas y mercaptanos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Victoria García Atienza

DIRECTOR:

Luis Gascó Sánchez

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

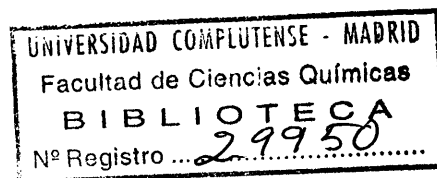


5326702376

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION DE QUIMICAS

T1
S43
GAR

ESTUDIO CROMATOGRAFICO EN FASE GASEOSA DE LAS CORRELA-
CIONES ENTRE PARAMETROS DE RETENCION Y ESTRUCTURA MOLE-
CULAR PARA DERIVADOS DE AMINAS Y MERCAPTANOS.



b 16375956
i 38097038

MEMORIA

para aspirar al título
de Doctor en Ciencias
presentada por

Madrid 1978

MARIA VICTORIA GARCIA ATIENZA

El trabajo que describe la presente Memoria ha sido realizado en su totalidad en los Laboratorios de Cromatografía y Análisis de Gases, pertenecientes a la Sección de Química Analítica de la División de Química y Medio Ambiente de la Junta de Energía Nuclear.

Agradezco al Dr. D. Luís Gascó Sánchez, Jefe de la Sección de Medio Ambiente, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, su constante orientación y ayuda.

Así mismo, mi agradecimiento al Profesor Dr. D. Pedro Sánchez Batanero, Profesor Agregado de la Facultad de Ciencias de Madrid, por dignarse apadrinar esta Memoria.

Al Dr. D. Rosendo Barrera, por sus valiosas orientaciones relativas a la síntesis de los derivados orgánicos estudiados.

Finalmente mi reconocimiento a D. Julio Petrement Eguiluz, Jefe de la División de Química y Medio Ambiente y D. Tomás Batuecas Rodríguez, Jefe de la Sección de Química Analítica, por las facilidades otorgadas en la ejecución del presente trabajo; reconocimiento que hago extensivo a cuantos compañeros hayan aportado de alguna manera, su colaboración ó estímulo.

INDICE

Pág.

1. INTRODUCCION	1
2. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL	6
2.1 Descripción del equipo cromatográfico ..	6
2.2 Material utilizado	7
2.2.1 Compuestos patrones	7
2.2.2 Reactivos y disolventes ..	7
2.2.3 Fases estacionarias y soporte sólido	7
2.2.4 Gases	8
2.3 Revisión y puesta a punto del equipo cromatográfico	8
2.3.1 Elección del potencial óptimo de polarización	8
2.3.2 Calibración de rotámetros	8
2.3.3 Comparación de sensibilidades entre el CROMAJEN -103- y un equipo comercial	8
2.4 Preparación de columnas	9
2.5 Preparación de derivados	11
2.5.1 De aminas	11
2.5.2 De mercaptanos	12
2.5.3 De 2-4 Dinitro-fenil-tioéteres	12
2.6 Símbolos y magnitudes ..	14
2.7 Diferentes métodos para expresar datos de retención	17

3.	SEPARACION DE AMINAS Y BENZAMIDAS	20
3.1	Soporte y fase estacionaria	24
3.2	Columna no polar de referencia	30
3.3	Desactivación de las columnas	31
3.4	Acondicionamiento y temperatura máxima de utilización	36
3.5	Optimización de las separaciones ...	40
3.5.1	Benzamidas	40
3.5.2	Aminas	42
3.6	Indices de retención para aminas y benzamidas	45
4.	CORRELACION ENTRE DATOS DE RETENCION Y ESTRUCTURA MOLECULAR PARA AMINAS Y BENZAMIDAS	65
4.1	Variación de I, en función de la temperatura	65
4.2	Variación de I, en función del punto de ebullición	69
4.3	Variación de I, en función de la longitud de cadena	72
4.4	Variación de I, en función de las <u>sus</u> tituciones especiales	82
4.5	Selectividad para las fases seleccionadas	93
4.6	Dispersión de los índices	101
4.7	Predicción de índices a partir de <u>dis</u> tintos parámetros cromatográficos ...	111

5.	SEPARACION DE MERCAPTANOS, 2-4 DINITROFENIL-ALQUIL Y ARIL-TIOETERES (2-4 DNFT) Y 2-4 DINITROFENIL-ALQUIL Y ARIL SULFONAS (2-4 DNFS)	121
5.1	Optimización de columnas cromatográficas para la separación	123
5.2	Acondicionamiento y desactivación de las columnas	123
5.3	Condiciones para la separación	128
5.4	Indices de Kovats para mercaptanos, 2-4 dinitro-fenil-alquil y aril-tioéteres (2-4 DNFT) y 2-4 dinitro-fenil-alquil y aril-sulfonas (2-4 DNFS)	128
6.	CORRELACIONES ENTRE DATOS DE RETENCION Y ESTRUCTURA MOLECULAR PARA MERCAPTANOS, 2-4 DINITROFENIL-TIOETERES (2-4 DNFT) Y 2-4 DINITROFENIL-SULFONAS (2-4 DNFS).. . .	144
6.1	Variación de I en función de la temperatura	144
6.2	Variación de I en función del punto de ebullición	147
6.3	Variación de I en función de la longitud de cadena	148
6.4	Variación de I en función de las sustituciones especiales	159
6.5	Selectividad para las fases seleccionadas	162
6.6	Dispersión de índices	167
6.7	Predicción de índices de retención a partir de distintos parámetros cromatográficos	172

7. CONCLUSIONES	177
------------------------	-----

8. BIBLIOGRAFIA	
-----------------	--

1. INTRODUCCION.

1. INTRODUCCION.

La Cromatografía de Gases ha experimentado un extraordinario desarrollo en las dos últimas décadas, después de los trabajos realizados por James y Martin, estableciéndose como uno de los métodos analíticos más poderosos para la separación y determinación de compuestos químicos volátiles o volatilizables.

Hoy en día, los investigadores en este moderno campo de la Química Analítica, concentran su atención en los aspectos fundamentales de la Química-Física de los procesos de separación y de detección.

Existe un gran interés científico y una gran necesidad práctica, por la integración de esta técnica de separación, en el campo de la identificación molecular, estructural o funcional. Se puede llegar a la identificación de los componentes de una mezcla compleja, manejando como método de información analítica, los parámetros de retención obtenidos en varias columnas cromatográficas de distinta polaridad y selectividad.

El éxito en la identificación, depende del número de datos de retención y de los errores cometidos en su determinación.

Una vertiente importante en este campo de investigación es la predicción de índices de retención, a partir de parámetros como son los incrementos del índice de retención (ΔI), ó dispersión de índices, calculados sobre una fase polar y otra no polar ($\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$), ó a partir de datos de

selectividad, y más recientemente a partir de magnitudes termodinámicas (ΔH_s^m , ΔG_s^m , ΔS_s^m).

En la actualidad, diversos autores han confeccionado tablas de identificación de compuestos a modo de las ya existentes en técnicas espectroscópicas (IR, RMN ó EM). Reuniendo datos de retención cromatográficos, en condiciones de trabajo garantizadas, con errores relativos mínimos y, mediante el método de predicción de índices y la ayuda de un computador, identifican compuestos que por otras vías sería difícil, como en el caso de la no existencia de patrones en el mercado del producto a identificar ó no encontrarse en la bibliografía su espectro en cualquiera de las técnicas espectroscópicas. La predicción de índices facilita la identificación por los sistemas CG/EM.

Para la predicción de índices a partir de parámetros cromatográficos, ha sido necesario el establecimiento de una teoría coherente que permita establecer las correlaciones entre parámetros de retención y estructura molecular. En la actualidad se observa a través de la literatura, que éste sigue siendo uno de los problemas más interesantes en el campo de la Cromatografía de Gases y aún falta un largo camino para su total resolución.

El estudio en esta línea de trabajo, se ha desarrollado desde distintos puntos de vista; el punto de partida ha sido la característica cromatográfica de que el tiempo de retención de un compuesto en una determinada fase estacionaria, depende de las interacciones entre los grupos funcionales de dicha fase y los del compuesto separado en la misma, lo cual permite utilizar dichas interacciones como fuente de

información acerca de la estructura molecular del compuesto. Los tiempos de retención son escasamente reproducibles, encontrándose estrechamente ligados a cualquier variación en las condiciones cromatográficas y a la instrumentación en sí, este parámetro cromatográfico ha sido a través del tiempo reemplazado por otros más precisos y exactos, como son las retenciones relativas con respecto a una sustancia patrón, que también tiene sus inconvenientes, sobre todo a la hora de estandarizar su método de cálculo (12, 13, 14). En la actualidad el parámetro más utilizado por su valor descriptivo y su facilidad de cálculo, es el índice de retención de Kóvats (1 a 9).

El primer intento de predicción de índices de retención fue realizado por Kóvats, basado en las correlaciones entre datos de retención y estructura molecular y las desviaciones de las 7 reglas por él propuestas.

Loewenguth (105), Tackács y col., (106, 107, 108, 109) y Shomburg y Dielman (110) han estudiado de manera general y a fondo los procesos de identificación a partir de cálculos teóricos y experimentales de los datos de retención. Luisetti y Yunes (111) establecen las correlaciones entre índices de retención y estructura molecular en hidrocarburos mono y sesquiterpénicos considerando los efectos estéricos de pantalla como un nuevo factor de polaridad. Los efectos estéricos han sido estudiados extensamente por Vernon (112) y Paris y Alexandre (113). Papazova y Dimov (94, 95) predicen índices de retención en olefinas mediante la relación entre presión de vapor, volumen molecular, estructura molecular y datos de retención. Sheldon, West y Randall (97) pro

ponen un método simple para la predicción de índices a partir de incrementos de I debido a sustituyentes en el benceno, aumentando la versatilidad del método propuesto por Cook y Ranshel (98). Figgins y Risby (46) seleccionan fases estacionarias y predicen índices para varios solutos con magnitudes termodinámicas como, ΔH_s^m y ΔS_s^m .

En el presente trabajo se han seleccionado seis tipos diferentes de fases estacionarias, de composición definida y de gran estabilidad térmica. Son metil-polisiloxanos con un grado creciente de sustitución de grupos metilo por grupos fenilo. Como parámetros de retención se han utilizado los I de Kóvats, calculados a tres temperaturas diferentes, con objeto de estudiar la variación con la temperatura de los mismos, ($\delta I/\Delta T$), aumentando así la facilidad de la identificación cualitativa.

Previa optimización de las condiciones cromatográficas para su separación, se han calculado índices de retención para varios tipos de compuestos, aminas, N-alquil y N-aril-benzamidas, N-N'-Di-alquil-benzamidas, mercaptanos, 2-4 Di-nitro-fenil-aril y alquil-tioéteres (2-4 DNFT), 2-4 Di-nitro-fenil-aril y alquil-sulfonas (2-4 DNFS), en las fases estacionarias seleccionadas. Con objeto de obtener correlaciones entre parámetros de retención y estructura molecular de los compuestos, antes citados, se ha estudiado la variación de I en función de la temperatura, punto de ebullición, longitud de cadena y sustituciones especiales, y a su vez, la dependencia de estas variaciones con la polaridad de las fases. Seguidamente se ha procedido al

cálculo de parámetros cromatográficos tales como, S (selectividad) e ΔI (dispersión de índices) que nos ha permitido llevar a cabo la predicción de índices de retención.

La presente memoria constituye una investigación analítica de soporte, complementaria a estudios anteriores efectuados en la Junta de Energía Nuclear sobre la determinación de estos compuestos y otros, tales como alcoholes, aldehidos, cetonas y ácidos en aromas de alimentos, incluidos en programas tecnológicos de conservación de alimentos por irradiación.

Finalmente, las técnicas citadas son de gran interés para la aplicación a la determinación de microconstituyentes en aromas y en la detección de contaminantes en el campo del análisis ambiental.

2. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL.

2. PARTE EXPERIMENTAL GENERAL.

2.1 Descripción del Equipo Cromatográfico.

El trabajo experimental ha sido efectuado en un equipo cromatográfico construido en su totalidad en la Junta de Energía Nuclear. Revisado y puesto a punto para la realización de la presente memoria.

Descripción.- Cromatógrafo de Gases CROMAJEN -103-

Detector: ionización de llama.- equipado con fuente de alimentación y electrómetro de precisión KIETHLEY Mod. 417 K.

Voltaje de polarización: 20 Voltios.

Escala de sensibilidades: 10^{-7} a 10^{-14} Amperios.

Temperatura máxima del bloque de inyección: 500°C.

Temperaturas del horno: 40-400°C.

Unidades de lectura para bloque de inyección y horno.

Otros accesorios:

Registro Northrup-Speedomax Nº 681. Escala en mV (1 a 100 mV).- Escala seleccionada 1 mV.

Velocidades de carta: 1 cm/min, 2 cm/min, 20 cm/h.

Rotámetro para gas portador , argon.

Rotámetro para hidrógeno.

Manómetro y válvula de aguja para regular la presión de aire.

Termómetro de mercurio calibrado de 0°C - 300°C con error de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Caudalímetro de burbuja.

Interruptor de pie acoplado al registro.

2.2 Material utilizado.

2.2.1 Compuestos patrones

Hidrocarburos	Fluka. Aldrich. Merck.
Aminas	Kandak. Kodak.
Mercaptanos	Fluka. Aldrich. BDH.

El resto de los patrones han sido preparados en el laboratorio.

2.2.2 Reactivos y disolventes.

Cloruro de benzoilo	BDH
2-4,Dinitro-cloro-benceno	Merck
Permanganato potásico	Merck
Bisulfito sódico	Probus
Hidróxido sódico	Merck
Cloroformo	Carlo Erba
Benceno	Merck
Eter etílico	Carlo Erba

2.2.3 Fases estacionarias y soporte sólido

Silicona G.E. SE-30

Siliconas OV-1, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17, OV-25.
Ohio Valley. Specialty Company.

Chromosorb "G" HP. Acid washed, DMCS, 80-100 mallas.
J. Manville.

2.2.4 Gases

Argon		SEO
Hidrógeno		SEO
Metano	99%	Philips
Propano	99,96%	Philips
Butano	99,96%	Philips

2.3 Revisión y puesta a punto del equipo cromatográfico.

2.3.1 Elección del potencial óptimo de polarización.

Utilizando la fuente de alimentación Keithley, se han aplicado voltajes diferentes desde 1 a 400 Voltios a los electrodos del detector, observando su respuesta, frente a una misma concentración de solución patrón.

Se ha elegido un potencial de 20 Voltios, observando que se produce una señal máxima y buena estabilidad de la línea base.

2.3.2 Calibración de rotámetros.

a) Argon: Mediante un caudalímetro de burbuja para el intervalo de temperaturas, 160°-240°C.

b) Hidrógeno: Se ha seleccionado el flujo óptimo de H₂, obteniendo la máxima señal del detector.

2.3.3 Comparación de sensibilidades del Equipo Cromatográfico JEN -103- frente al equipo F-11 de la Casa Perkin Elmer.

Se ha utilizado la fórmula
$$S_i = \frac{A \cdot C_1 C_2 C_3}{W}$$

S_i = Sensibilidad expresada en mV/ml.mgr
 A = Area del pico en cm^2 .
 c_1 = Sensibilidad del registro expresada en mV/cm carta.
 c_2 = Recíproco de la velocidad de carta en min/cm.
 c_3 = Caudal del gas portador a la salida de la columna.
 W = Peso del compuesto inyectado en la columna expresado en miligramos.

Se ha empleado un hidrocarburo, el decano, para la obtención de los datos.

Se obtiene la relación:

$$\frac{S_1}{S_2} = 10$$

S_1 = Sensibilidad Cromajen -103-

S_2 = Sensibilidad F-11

Sacando la conclusión de que el equipo Cromajen -103 es 10 veces más sensible que el equipo comercial.

2.4 Preparación de columnas.

Para la preparación de las columnas, se ha utilizado tubo de acero inoxidable de 2 mm d_i y 3,2 mm d_e y de 1 metro de longitud.

Fases líquidas: SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17, OV-25 al 5%

Soporte sólido: Chromosorb G-HP. 80-100 mallas. AW. DMCS.

Disolvente: Cloroformo.

La fase líquida se disuelve en un exceso de cloroformo. A esta disolución, se le añade el soporte y se agita cuidadosamente con una varilla para conseguir una completa homogeneización de la mezcla, pero al mismo tiempo evitando la rotura de granos. Se evapora lentamente el exceso de cloroformo sobre una manta eléctrica de calefacción, agitando simultaneamente. Una vez eliminado el disolvente, el soporte impregnado de fase estacionaria se seca en estufa a 110°C para eliminar los vestigios de cloroformo restantes y la humedad. Se tamiza empleando un tamiz con el mismo número de grano que el soporte utilizado, en este caso 80-100, con objeto de eliminar las partículas rotas y las agregadas del soporte y conseguir un relleno uniforme.

El tubo de 1 metro de longitud, lavado y secado a vacío, se rellena de forma convencional.

A continuación se enrolla en espiral y se conecta al cromatógrafo, procediendo a su acondicionamiento durante 5 horas, a 240°C, haciendo pasar Argon a un caudal de 60 ml/min.

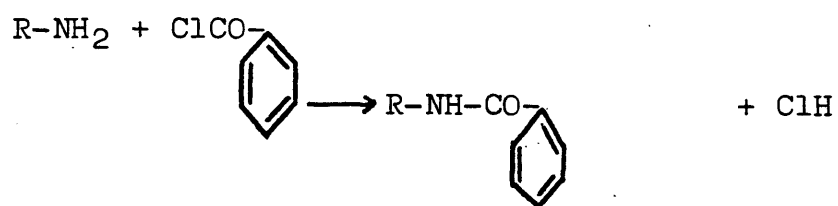
Durante el proceso de acondicionamiento de la columna es conveniente no conectar el extremo de la columna que va al detector, para evitar que las sustancias volátiles extrañas que emergen de la columna lo ensucien.

2.5 Preparación de derivados.

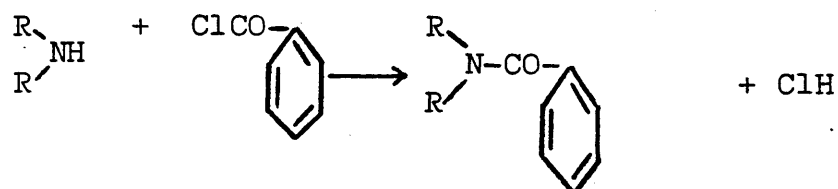
2.5.1 Derivados de aminas: Obtención de N-aril y N-alkil-benzamidas.

Para obtener los derivados, se ha llevado a cabo el método de Schotten and Baumann.

a) Aminas primarias:



b) Aminas secundarias:



Se procede de la siguiente manera:

Sobre una disolución acuosa de la amina, e introducido el matraz en hielo, se añade NaOH al 20% y el reactivo, cloruro de benzoilo gota a gota y agitando continuamente, durante 15 minutos. Se neutraliza la solución y se deja reposar hasta la total hidrólisis del cloruro de benzoilo en exceso. A continuación se extrae la benzamida con éter etílico, repitiendo la operación tres ó cuatro veces.

El extracto orgánico, se seca sobre sulfato sódico anhidro y se destila a vacío, para eliminar el disolvenu

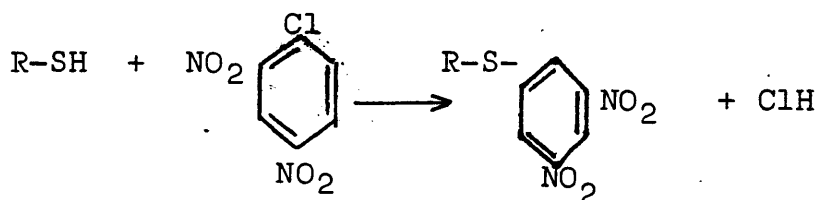
te, la benzamida constituye el residuo. Se seca cuidadosamente y se procede a la determinación de su punto de fusión, si el intervalo de fusión es grande se procede a su recristalización en agua/etanol.

2.5.2 Derivados de Mercaptanos: Obtención de 2-4 Dinitrofenil-alquil y 2-4 Dinitrofenil-aril tioéteres (2-4 DNFT).

Se ha utilizado como reactivo el 2-4 Dinitroclorobenceno, obteniendo los 2-4 Dinitrofeniltioéteres correspondientes.

Se prepara una solución etanólica del mercaptano puro, se añade NaOH y la disolución del reactivo (2-4 Dinitroclorobenceno) en etanol. Se calienta a reflujo durante 10 minutos. Se filtra en caliente y el 2-4 DNFT comenzará a cristalizar sobre el filtrado al enfriar. Se filtra, se seca y se recristaliza en metanol/agua. A continuación se determina su punto de fusión.

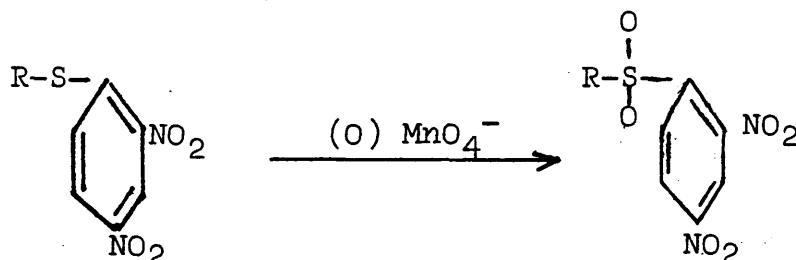
La reacción que tiene lugar es la siguiente



2.5.3 Derivados de 2-4 Dinitrofenil-tioéteres (2-4 DNFT): Obtención de las 2-4 Dinitrofenil-Sulfonas (2-4 DNFS).

El residuo sólido obtenido en 2.5.2 se disuelve en un mínimo volumen de ácido acético y se añade gota

a gota, MnO_4K , hasta color rosa permanente. El exceso de MnO_4K , se elimina con solución acuosa de sulfito sódico, hasta justo la desaparición del color rosa. Se diluye con agua y se extrae repetidas veces con cloroformo. El extracto de cloroformo se lava varias veces con solución de CO_3Na_2 y se destila a vacío para eliminar el cloroformo. Se seca y se determina su punto de fusión.



Todos estos derivados, las N-alquily N-aril benzamidas, los 2-4 DNFT y los 2-4 DNFS, cumplen las exigencias de un buen derivado para su utilización en Cromatografía de Gases.

- a) Se obtienen mediante reacciones químicas sencillas.
- b) Se producen cuantitativamente.
- c) Son térmica y químicamente estables.

Con objeto de controlar la pureza del derivado obtenido y la bondad de la reacción, cada uno de ellos se ha inyectado aisladamente en el cromatógrafo y en cada una de las fases, para estudiar su estabilidad química frente a ellas.

Una vez controlados cada uno de los derivados, se ha procedido a la confección de las mezclas para la obtención de los índices de retención.

2.6 Símbolos y magnitudes.

I = Indices de retención de Kováts.

$I_T^{F.L}$ = Índice de retención de Kováts en una determinada fase líquida (F.L) a una temperatura T .

ΔI = Dispersión de índices.- $\Delta I = I_p - I_n$

I_p = Índice de retención de Kováts en una fase polar

I_n = Índice de retención de Kováts en una fase no polar

δI = Diferencia entre los índices de Kováts de dos compuestos en una misma columna.

$\Delta(\delta I) = \delta I_{\text{polar}} - \delta I_{\text{no polar}}$

$\delta I/dT$ = Diferencia entre los valores de los índices en una misma columna y el mismo compuesto a diferente temperatura.

$\delta I_{\text{-CH}_2}$ = Contribución de un grupo- CH_2 al índice de Kováts

a_A = Parámetro a en la correlación $I=an+b$ para serie homóloga de aminas.

a_B = Parámetro a en la correlación $I=an+b$ para serie homóloga de benzamidas.

a_M = Parámetro a para mercaptanos.

a_T = " " " 2-4 DNF-tioéteres.

a_S = " " " 2-4 DNF-sulfonas.

$\delta a_{A,B} = a_A - a_B$ = Variación del parámetro, a, debido a la formación del derivado benzoilado de la amina.

$\delta_{a_{M,T}} = a_M - a_T$ = Variación del parámetro, a, debido a la formación del derivado 2-4 DNF-tioéter del mercaptano correspondiente.

$\delta_{a_{T,S}} = a_T - a_S$ = Variación del parámetro, a, debido a la formación de la 2-4 DNF - sulfona del correspondiente 2-4 DNF-tioéter.

b_A = Parámetro, b, en la correlación $I = an + b$ para la serie homóloga de aminos.

b_B = Parámetro, b, para la serie homóloga de benzamidas.

$\delta_{b_{A,B}} = b_A - b_B$ = Variación del parámetro, b, debida a la benzoilación del grupo amino.

b_M = Parámetro, b, para la serie homóloga de mercaptanos.

b_T = Parámetro, b, para la serie homóloga de 2-4 DNF-tioéteres.

b_S = Parámetro, b, para la serie homóloga de 2-4 DNF-sulfonas.

$\Delta(\delta_{a_{A,B}}) = \delta_{a_{A,B}}^{\text{polar}} - \delta_{a_{A,B}}^{\text{no polar}}$ = Incremento de los valores de $\delta_{a_{A,B}}$ debidos a la polaridad de la fase, para aminos y benzamidas.

$\Delta(\delta_{b_{A,B}}) = \delta_{b_{A,B}}^{\text{polar}} - \delta_{b_{A,B}}^{\text{no polar}}$ = incremento de los valores $\delta_{b_{A,B}}$, debidos a la polaridad de la fase para aminos y benzamidas.

$\Delta(\delta_{a_{T,S}}) = \delta_{a_{T,S}}^{\text{polar}} - \delta_{a_{T,S}}^{\text{no polar}}$ = Incremento de los valores $\delta_{a_{T,S}}$ debidos a la polaridad de las fases para tioéteres y sulfonas.

$\Delta(\delta_{b_{T,S}}) = \delta_{b_{T,S}}^{\text{polar}} - \delta_{b_{T,S}}^{\text{no polar}} = \text{Incremento de } \delta_{b_{T,S}} \text{ de}$
 bidos a la polaridad de la fase para tioéteres y
 sulfonas.

S = Selectividad de las fases líquidas = $I_T^{FL} - 100$ N.
 Diferencia entre el I de un compuesto en una de-
 terminada fase líquida a una temperatura T y el
 índice de la parafina del mismo número de átomos
 de carbono.

N = Número de átomos de carbono.

t_R = Tiempo de retención en minutos.

t'_R = Tiempo de retención reducido $t'_R = t_R - t_M$.

t_M = Tiempo muerto.

\underline{n} = Eficiencia (número de platos teóricos de una co
 lumna). $n = 5,54 (t_R/w_h)^2$.

w_h = Anchura de pico medida a su semialtura.

T = Temperatura de la columna (°C).

T_B = Temperatura de ebullición (°C).

A_s = Asimetría de pico = $\frac{b-f}{b+f}$

f = La distancia, medida sobre la línea base, desde
 la tangente a la vertiente frontal del pico, has
 ta la intersección de la perpendicular, trazada
 desde la cima del pico a la línea base.

b = La distancia equivalente para la vertiente poste
 rior del pico.

R_s = Resolución entre picos = $\frac{2 \Delta y}{w_a + w_b}$

W_a = Anchura del pico, a, medida sobre la línea base.

W_b = Anchura del pico, b, medido sobre la línea base.

Δy = Diferencia entre los tiempos de retención de dos compuestos.

2-4 DNFT = 2-4, Dinitrofenil-tioéter.

2-4 DNFS = 2-4, Dinitrofenil-sulfona.

σ = Desviación típica $\sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N-1}}$

R.M.N. = Resonancia magnética nuclear.

I.R. = Espectrometría infrarroja.

E.M. = Espectrometría de masas.

C.G. = Cromatografía de gases.

2.7 Sistemas de representación de los datos de retención.

Existen diversos sistemas para expresar los datos de retención. A lo largo de nuestro estudio, hemos elegido los índices de Kováts, de extensa aplicación en el campo del análisis cualitativo. Los índices de Kováts permiten establecer correlaciones sencillas entre estructura molecular y datos de retención (1,2,3,4,5,6,7,8,9).

En este sistema se eligen como patrones de referencia, los componentes de la serie homóloga de alcanos normales, eligiendo los que se eluyen antes y después del compuesto problema como puntos fijos y deduciendo la posición del compuesto en estudio mediante una interpolación logarítmica.

El índice de Kováts de una parafina en cualquier fase estacionaria es: $I = 100 N$, siendo N el número de átomos de carbono de la misma.

La posición del pico de un compuesto se determina mediante la fórmula:

$$I_T^C = 100 N + 100 n \frac{\log t'_R(x) - \log t'_R(N)}{\log t'_R(N+n) - \log t'_R(N)}$$

I_T^C = Índice de retención de un compuesto x en una fase estacionaria C, a la temperatura T.

N = Número de átomos de carbono del alcano normal que se eluye antes que el compuesto x.

$N+n$ = Número de átomos de carbono del alcano normal eluido después que el compuesto x.

Se cumple por definición:

$$t'_R(N) < t'_R(x) < t'_R(N+n)$$

En la práctica se registran en el mismo cromatograma los alcanos normales y las mezclas de compuestos a separar, siempre que no existan solapamientos entre picos.

Para calcular los índices con exactitud, según la anterior ecuación, es necesario la linealidad entre los logaritmos de los tiempos de retención ajustados de las parafinas N y $N+n$ con su número de átomos de carbono. Es conveniente elegir las más próximas al compuesto a determinar.

Una de las ventajas de los índices de Kováts es la disminución de errores al ser definidos por dos puntos de referencia.

Los I de Kováts resultan de gran utilidad práctica siempre y cuando se obtengan con suficiente precisión y reproducibilidad. En un principio se obtuvieron índices cuya máxima precisión fue de ± 3 unidades. Poco después, Groenendijk y col (10) mejoran la precisión y estudian el efecto de la temperatura. El desarrollo de la automatización y el empleo de computadoras ha contribuido notablemente al cálculo de datos con excelentes precisiones (11):

En determinadas circunstancias, cuando es imposible cromatografiar simultáneamente los n-alcanos y los compuestos de una mezcla, se recurre a otro sistema de expresión de los datos de retención, menos preciso, y portador de nuevos errores en el cálculo de los datos de retención:

$$I = 100 \log \frac{R_{xN}}{b} + 100 N$$

donde

$$b = \log \frac{t_R(N+1)}{t_R(N)}$$

El cálculo de b , se efectúa sobre cromatogramas diferentes a los utilizados para el cálculo de R_{xN} , simplemente en este paso es fácil introducir errores que se encuentran subsanados por el sistema de índices de Kováts, aunque estos últimos sean algo más costosos de calcular.

3. SEPARACION DE AMINAS Y
BENZAMIDAS.

3. SEPARACION DE AMINAS Y BENZAMIDAS.

La separación cromatográfica de aminas encierra serias dificultades (15,16,17,18). Las mono ó poli-aminas que presentan largas cadenas ó ciclos carbonados son mucho más fáciles de separar y recuperar cuantitativamente a la salida de las columnas (19,20,21).

El Nitrógeno, dada su posición en la tabla periódica de elementos, es menos electronegativo que el Oxígeno. El par de electrones en solitario del átomo de Nitrógeno de las aminas, se puede compartir más fácilmente, que los electrones sin compartir que posee el Oxígeno en moléculas tales como el H_2O , alcoholes ó éteres. Esto implica que los enlaces N-H de las aminas tienen menos carácter iónico, que los enlaces O-H del agua ó los alcoholes, y por lo tanto su fuerza es menor.

Esto se puede apreciar, comprobando los puntos de ebullición de aminas y alcoholes que tengan aproximadamente el mismo peso molecular.

Ejem.	Metil-amina	P.M. 31	p.e ($^{\circ}C$) = (-6,5)
	Metanol	P.M. 31	p.e ($^{\circ}C$) = (65)

La existencia de puentes de hidrógeno en las aminas se pone de manifiesto en un simple ejemplo, comparando los puntos de ebullición de una amina con enlaces N-H y una amina terciaria. En esta última el punto de ebullición es menor, siendo mayor su peso molecular.

Ejem.	$(CH_3)_2 NH$	P.M. 45	p.e ($^{\circ}C$) = 7,4
	$(CH_3)_3 N$	P.M. 59	p.e ($^{\circ}C$) = 3,5

En su separación cromatográfica se observa:

a) Las colas de los picos perjudican su separación.

b) Los mismos compuestos que dan origen a las colas a la salida de la columna, quedan siempre más ó menos fijados irreversiblemente en la columna parcial o totalmente. Las aminas primarias y los términos inferiores de las series homólogas, son los más afectados por estos fenómenos.

c) Su alto grado de volatilidad.

La separación de aminas, ha sido abordada por varios autores. Las primeras separaciones satisfactorias se consiguieron con soporte sólido "Chromosorb W" impregnado con 5% de KOH y 10% de Carbowax 20 M (22). El tratamiento adicional del Chromosorb W con hexametildisilazano (HMDS) mejora la desactivación (23). O'Donnell y Man (24) han empleado el Chromosorb P, impregnado con KOH y Dowfax 9N9 y Lorenzo y Russo (25) impregnado con Ucon-LB-550x. Häntzsch (26) ha realizado un interesante estudio sobre la separación de aminas, empleando el éter dimetílico del hexaetilenglicol sobre un detergente doméstico (TIDE) y aceite de silicona DC-703 sobre Embacel.

Lindsay, Smith y Waddington (27) emplearon por primera vez polímeros porosos, como Porapak Q y Polipak -1 impregnados con cantidades variables de polietilenimina (PEI) y tetraetilenamina (TEPA). Golovnya y col. (28,29) han determinado aminas en caviar y en queso. L. Gascó, Valverde y Barrera (30), estudian las retenciones relativas de aminas volátiles en dos columnas de diferente polaridad y su

aplicación en la determinación de aminas en pescados. Recientemente Saha, Jain y Dua, separan aminas libres sobre el polímero poroso Tenax (133).

A la vista de los inconvenientes en la separación cromatográfica de aminas, se ha abordado el problema por otros caminos, tal como el de formación de derivados, resultando de gran interés, tanto para su análisis cuantitativo como para su identificación desde el punto de vista cualitativo.

El estudio de la separación de aminas a través de sus derivados, no está tan desarrollado como en el caso de otras funciones oxigenadas tal como alcoholes ó ácidos. Es posible sin embargo aprovechar un gran número de derivados.

Neurath y Werner (122) separan los derivados, 4-Nitro-azo-benceno-4-Carboxamidas de aminas se cundarias. Irvine y Saxby (31), estudian el comportamiento cromatográfico de los trifluor-acetil derivados de aminas primarias y secundarias. Scoggins (123), prepara los derivados N-dimetil-amino-metileno, en mezclas de Diaminas dias tereoisómeras, este mismo autor estudió los derivados metilados de aminas (124), no obteniendo resultados satisfactorios desde el punto de vista cuantitativo. Barrera y Gascó (32) estudian los derivados benzoilados de aminas, relacionando retenciones relativas ($r_{x,18}$) de una serie de benzamidas con propiedades estructurales.

Recientemente Randall y Dwayne (114), tratan las propiedades cromatográficas de los derivados 4-NO₂-benzamidas de anfetaminas y sus alquil-aril aminas correspondientes

para su determinación cuantitativa en análisis de drogas. Yasuyuki Hoshika (115), utilizando como reactivo el pentafluor-benzaldehído prepara las bases de Schiff fluoradas para aminas alifáticas primarias de bajo peso molecular. Anteriormente otros autores han preparado estos derivados utilizando distintos reactivos. Moffat y Matin (116, 117) utilizan el pentafluor-cloruro de benzoilo, Weston, Wheals, Day y Golab (118, 119) usan el 1-fluor 2-4-dinitrobenceno y Kawai y Chayter (120, 121) el anhídrido trifluoracético.

En la presente memoria hemos elegido las N-alquil- y N-aril-benzamidas, derivados cuyos datos de retención cromatográficos están poco estudiados en relación con su estructura molecular y predicción de índices con fines identificativos.

Las amidas, mucho menos básicas que las aminas, son más fáciles de separar en todo tipo de fase estacionaria y además se consigue un notable incremento en el peso molecular con respecto a las correspondientes aminas.

Las amidas se encuentran entre los compuestos más polares, sus moléculas se hallan fuertemente asociadas unas a otras, por la acentuada tendencia a la formación de enlaces de hidrógeno, incluso en las de bajo peso molecular, esto implica bajos valores de volatilidad. Una prueba de su escasa volatilidad es que Novák y Janák (33) emplearon por primera vez, la formamida como fase estacionaria.

En soluciones muy diluidas de amidas en disolventes no polares, la asociación intermolecular debida al enlace de

hidrógeno es prácticamente cero, es decir se produce una desviación positiva muy grande de la ley de Raoult y la volatilidad de las amidas disueltas se incrementa notablemente, esto implica el que sea factible la utilización de fases estacionarias no polares para su separación cromatográfica.

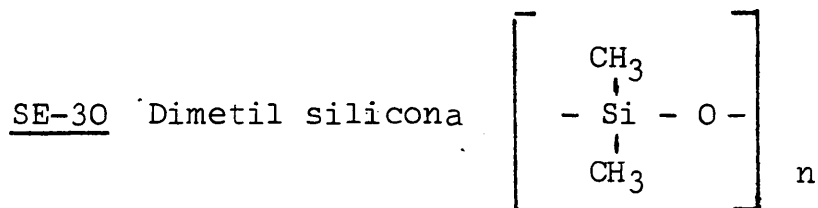
3.1 Soporte y fase estacionaria.

En todas las experiencias, realizadas en este trabajo se ha utilizado como soporte sólido el Chromosorb G "HP" (AW y DMCS) 80-100 mallas.

El Chromosorb G, no es totalmente inerte pero presenta adsorciones mínimas (34,35), frente al resto de los soportes clásicos (Chromosorb W, P, T, A, etc.)

La selección de fases estacionarias constituye un problema primordial, para lograr el éxito de una separación cromatográfica. Por este motivo, se han estudiado desde distintos puntos de vista, esquemas para facilitar dicha selección, recurriendo a su clasificación mediante diferentes parámetros (36 a 46, 125, 126, 127).

Las fases estacionarias seleccionadas para la realización de las experiencias a lo largo de la presente memoria, han sido una serie de metil-polixilosanos con un grado creciente de sustitución de grupos metilo por grupos fenilo, constituyendo una escala creciente de polaridad:

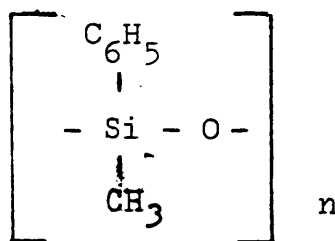


OV-3 Dimetil silicona con un 10% de grupos metilos sustituidos por fenilos.

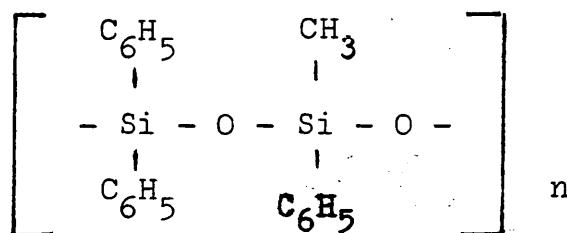
OV-7 Dimetil silicona con 20% de fenilos.

OV-11 Dimetil silicona con 35% de grupos fenilo.

OV-17 Metil-fenil silicona con 50% de grupos fenilo



OV-25 Metil fenil silicona con 75% de grupos fenilo



La polaridad creciente que se observa en esta serie de fases seleccionadas, es de gran ayuda en el estudio de las correlaciones entre datos de retención y estructura molecular, así como de las interacciones soluto-fase líquida.

En las Tablas 1 y 2 se pueden ver las constantes de Rohrschneider y McReynolds, que ponen de manifiesto la polaridad de estas fases. Se observa como las constantes aumentan, como se había previsto, según su estructura, con

creciente tanto por ciento de sustitución de grupos fenilo.

El orden de polaridad es por tanto SE <OV-3 <OV-7, <OV-11 <OV-17 <OV-25. Pías B.J. y Gascó, L. (47, 48) utilizando para la clasificación de fases la fórmula

$$b = \log \frac{t'_R(N+1)}{t'_R(N)}$$

donde $t'_R(N+1)$ y $t'_R(N)$ son respectivamente, los tiempos de retención reducidos de las parafinas de N+1 y N átomos de carbono.

La menor polaridad correspondería a la fase con el mayor valor de b. En la Tabla 3 se encuentran los valores calculados para b. Se obtiene un orden de polaridades que no cabría esperar.

OV-7 < OV-11 < OV-3 < OV-17 < SE-30 < OV-25

Estos autores justifican esta aparente contradicción por un fenómeno de elución anómala de las parafinas en las fases OV, hecho que proporciona unas polaridades que no corresponden a la realidad, dándose al mismo tiempo orientaciones críticas acompañadas de una disminución de las interacciones soluto-fase estacionaria, lo cual trae consigo discontinuidades en los t'_R detectados.

TABLA 1

Constantes de Rohrschneider para las fases seleccionadas

Fase estacionaria	x(Benceno)	y(Etanol)	z(Metil-etilcetona)	u(Nitrometano)	s(Piridina)
SE-30	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
OV-3	0,42	0,81	0,85	1,52	0,89
OV-7	0,70	1,12	1,19	1,98	1,34
OV-11	1,13	1,57	1,69	2,66	1,95
OV-17	1,30	1,66	1,79	2,83	2,47
OV-25	1,76	2,00	2,15	3,34	2,81

TABLA 2

Algunas constantes de McReynolds para las fases seleccionadas

Fase estacionaria	Benceno	Butanol	2-Pentanona	Nitropropano	Piridina
SE-30	15	53	44	64	41
OV-3	44	86	81	124	88
OV-7	69	113	111	171	128
OV-11	102	142	145	219	178
OV-17	119	158	162	243	202
OV-25	178	204	208	305	280

TABLA 3
Valores de b^* para las fases seleccionadas.

Fase estacionaria	100°	σ	120°	σ	140°	σ
SE-30	0,2756	0,0035	0,2443	0,0011	0,2238	0,0033
OV-3	0,2824	0,0010	0,2538	0,0002	0,2312	0,0034
OV-7	0,2899	0,0008	0,2574	0,0024	0,2352	0,0045
OV-11	0,2856	0,0020	0,2551	0,0016	0,2321	0,0021
OV-17	0,2819	0,0008	0,2538	0,0021	0,2337	0,0081
OV-25	0,2671	0,0042	0,2402	0,0027	0,2204	0,0054

$$* \quad b = \log t'_R(N+1)/t'_R(N)$$

3.2 Columna no polar de referencia.

La elección de la columna no polar de referencia, necesaria para el cálculo de parámetros tales como $\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$ (dispersión de índices) debe estar de acuerdo con la polaridad de los compuestos sometidos a estudio.

Generalmente como columnas no polares se utilizan el apiezon y el escualano. El apiezon no aporta grandes ventajas por su composición poco definida. El escuala no sigue utilizándose y ha servido como punto de partida para establecer clasificaciones de fases estacionarias. En la práctica su empleo, trae consigo ciertas limitaciones (49).

Existe en esta fase una tendencia a la oxidación, estudiada por varios autores. Obteniéndose una diferencia entre índices, de 237 unidades en el caso de algunos solutos como la piridina.

En la actualidad se tiende a la búsqueda de fases no polares que ofrezcan mayores garantías.

Las fases SE-30 y OV-1, son siliconas de carácter no polar, dado que, en su estructura solo aparecen grupos metilo. En nuestro caso es de gran interés escoger una de ellas como fase no polar de referencia, ya que el resto de las fases utilizadas en la presente memoria, son derivadas de éstas y como ya se ha visto, con la misma estrutura, salvo la sustitución de grupos metilo por fenilos. De esta manera, se facilita la deducción de conclu-

siones acerca de las interacciones soluto-grupos fenilo de las fases líquidas en estudio.

Rohrschneider, las define según sus constantes, como cromatográficamente iguales. McReynolds las sitúa algo diferentes. No se aprecian diferencias en sus espectros IR y RMN. Según algunos autores (50) presentan ciertas diferencias cromatográficas en la práctica, como la asimetría de picos, lo cual nos ha inclinado a la elección de la fase SE-30 como columna no polar de referencia.

3.3 Desactivación de las columnas.

Todos los soportes porosos, contienen una cierta actividad residual, probablemente debida a la presencia de iones metálicos, ó defectos de superficie y a los grupos OH libres en las moléculas.

Esta actividad perturba el normal desarrollo del cromatograma, afectando más fuertemente a los solutos más polares. El efecto es particularmente importante cuando se utilizan fases estacionarias poco polares. La actividad del soporte se manifiesta por la aparición de colas en los picos del cromatograma, en algunos casos por efectos catalíticos, reacciones de isomerización ó descomposición de las sustancias a separar (51,52,53).

Para el cálculo de índices de retención, así como de otros parámetros como ΔI , es fundamental trabajar con un soporte que no influya en la separación, es decir, que sea lo más inerte posible y que las interacciones soluto-soporte sean mínimas.

La adsorción de solutos polares en la intercara líquido-sólido dá lugar a variaciones en los parámetros de retención con pérdida de simetría en los picos.

Para establecer correlaciones entre estructura molecular y parámetros de retención es preciso recurrir a la desactivación del soporte.

La desactivación puede realizarse de diferentes maneras:

- a) Tratamiento con dimetil-diclorosilano (DMCS)(54,55).
- b) " " hexametil-disilazano (HMDC)(56,57).
- c) Lavado ácido ó básico para eliminar puntos activos (58 a 62).
- d) Revestimiento del soporte con un sólido (63 a 66).
- e) Desactivación de centros activos con vapor de agua mezclado con el gas portador (67).
- f) Calentamiento con carbón (65,68).
- g) Sinterización parcial a T elevada (69).

El Chromosorb G "HP", utilizado como soporte sólido en el relleno de las columnas a lo largo de todas las experiencias viene ya comercialmente sometido a los correspondientes tratamientos desactivadores, ha sido lavado en ácidos (AW) y silanizado (DMCS).

Se ha observado que en las primeras inyecciones, tanto de aminos, como de benzamidas, la adsorción sobre el soporte es total, no apareciendo pico cromatográfico. Se ha procedido a la desactivación del mismo, saturando los centros activos, mediante continuadas inyecciones de soluciones concentradas de benzamidas, hasta obtener una respuesta uniforme y constante del detector. A lo largo de las experiencias, el soporte, con el tiempo, se puede volver a activar y se deben repetir las mismas operaciones.

En la Tabla 4, se recogen valores de asimetrías de picos, obtenidos en cromatogramas realizados con cada una de las columnas.

Como se observa, los valores de A_s , son pequeños no habiendo necesidad de recurrir a la adición de compuestos supresores de colas y tampoco interesa aumentar el tanto por ciento de impregnación, por los motivos que ya se han expuesto anteriormente. Secuencias de varios compuestos se pueden ver en los cromatogramas seleccionados en las Figuras 1, 2, 3 y 4.

En las Tablas 5 y 6, se observa la reproducibilidad de los índices de Kováts con el tiempo, demostrándose la estabilidad química del relleno y la reproducibilidad entre columnas, para la fase OV-25, respectivamente.

TABLA 4

Asimetrías (A_S) para algunas benzamidas en varios polixilosanos a diferentes temperaturas.

Compuesto	SE-30			OV-11			OV-25		
	160º	180º	200º	160º	180º	200º	160º	180º	200º
N-Etil benzamida	0,02	0,02	0,03	0,17	0,04	0,08	0,05	0,1	0,06
N-Propil "	0,07	0,1	0,17	0,08	0,07	0,1	0,01	0,06	0,03
N-Butil "	0,07	0,03	0,08	0,03	0,01	0,05	0,02	0,02	0,08
N-Amil "	0,1	0,04	0,04	0,02	0	0,18	0,03	0,04	0,04
N-Hexil "	0,1	0,04	0,09	0,03	0,05	0,18	0	0,01	0,02
N-N'-Dietil benzamida	0,18	0,14	0,09	0,08	0,07	0,05	0,04	0,06	0,09
N-N'-Dipropil "	0,06	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05	0,06	0,02	0,05
N-N'-Dibutil "	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0	0,02	0
N-Ciclohexil benzamida	0	0,01	0,03	0,04	0,04	0,02	0,4	0,03	0,008
N-Cicloheptil "	0,01	0	0,007	0,03	0,03	0,05	0	0,003	0,03
N-Penta-metilen benzamida	0,1	0,06	0,1	0,01	0,03	0,008	0,02	0,04	0

TABLA 5

Reproducibilidad de I en función del tiempo, para columnas de OV-25 a 180°C

Compuesto	I(0 meses)	I(9 meses)
N-Etil benzamida	1838 \pm 0,3	1838 \pm 0,8
N-Propil benzamida	1919 \pm 1,1	1921 \pm 0,7
N-Butil benzamida	2016 \pm 1,2	2017 \pm 0,5
N-Amil benzamida	2113 \pm 0,4	2114 \pm 0,4
N-Hexil benzamida	2209 \pm 1,3	2211 \pm 0,4

TABLA 6

Reproducibilidad de I entre columnas, para columna de OV-25 a 180°C

Compuesto	I(columna a)	I(columna b)
N-Etil benzamida	1838 \pm 0,3	1836 \pm 2,0
N-Propil benzamida	1919 \pm 1,1	1920 \pm 2,5
N-Butil benzamida	2016 \pm 1,2	2017 \pm 1,7
N-Amil benzamida	2113 \pm 0,4	2112 \pm 1,2
N-Hexil benzamida	2209 \pm 1,3	2209 \pm 0,4

En las Tablas 7 y 8 se exponen los valores para la eficiencia, \underline{n} , y resolución, $\underline{R_s}$ de las columnas en estudio.

Los valores de \underline{n} , aumentan en función de la longitud de cadena y de la temperatura y se observa una disminución notable al aumentar la polaridad de las fases.

En cuanto a la resolución R_s , se detecta una pequeña disminución en función de la temperatura en general, y asimismo decrece al aumentar la polaridad de la fase. Se observa tal como cabe esperar un incremento de R_s al aumentar el número de átomos de carbono de los compuestos a separar.

3.4 Acondicionamiento y temperatura máxima de utilización.

Previamente a la separación cromatográfica es necesario un adecuado acondicionamiento de las columnas con el fin de eliminar compuestos volátiles de las fases líquidas. Los acondicionamientos deben conducir a la consecución de resultados uniformes y reproducibles.

Todas las columnas utilizadas, se han acondicionado durante 5 horas a una temperatura de 240°C, sometidas a un flujo de gas portador de 60 ml/min. Durante las dos últimas horas, se ha inyectado intermitentemente solución concentrada de benzamidas, para desactivar la columna convenientemente.

TABLA 7

Eficiencias (n) para varias benzamidas a 160°C, 180°C y 200°C en las fases seleccionadas

Compuesto	SE-30			OV-3			OV-7		
	160°	180°	200°	160°	180°	200°	160°	180°	200°
N-N' Dietil benzamida	740	750	769	538	622	619	462	563	579
N-N' Dipropil benzamida	830	672	1029	647	720	615	443	764	681
N-N' Dibutil benzamida	1100	1024	1279	637	896	705	507	722	794
OV-11 OV-17 OV-25									
	160°	180°	200°	160°	180°	200°	160°	180°	200°
N-N' Dietil benzamida	597	542	683	430	491	473	400	498	427
N-N' Dipropil benzamida	716	627	684	455	449	494	414	407	535
N-N' Dibutil benzamida	807	615	699	623	631	700	536	631	761

TABLA 8

Resolución para varios pares de benzamidas en diferentes columnas

Compuesto	SE-30			OV-3			OV-7		
	160º	180º	200º	160º	180º	200º	160º	180º	200º
N-N' Dietil-benzamida									
N-N'-Dipropil benzamida	4,6	3,8	4,4	4,0	3,9	3,4	3,4	3,8	3,4
N-N' Dipropil-benzamida									
N-N' Dibutil benzamida	5,8	4,9	5,4	5,8	4,9	3,9	4,1	4,6	4,3
	OV-11			OV-17			OV-25		
	160º	180º	200º	160º	180º	200º	160º	180º	200º
N-N' Dietil-benzamida									
N-N' Dipropil benzamida	3,9	3,2	3,3	3,3	2,9	1,7	2,7	2,6	3,0
N-N' Dipropil-benzamida									
N-N' Dibutil benzamida	5,0	4,1	3,8	3,8	3,8	4,9	3,7	3,5	3,3

En cuanto a la temperatura máxima de utilización, informada por la bibliografía para las fases en estudio son:

SE-30 (300°C)

OV-3 (300°C)

OV-7 (300°C)

OV-11 (300°C)

OV-17 (350°C)

OV-25 (300°C)

Es interesante tener en cuenta que la presión de vapor de la fase líquida depositada sobre el soporte, suele ser menor que la de la fase líquida pura.

Se han empleado diversos métodos para establecer las temperaturas máximas de utilización. A esta temperatura, el arrastre de fase estacionaria comienza a ser excesivo, provoca una disminución en el contenido de fase líquida lo cual trae consigo un decrecimiento en los valores de I.

Uno de los criterios más utilizado para el conocimiento de la T_{max} son las curvas de arrastre (70,71) que son representaciones de las respuestas del detector frente a caudales de gas portador.

Una variación del método (72) es la que se ha aplicado para estudiar las curvas de arrastre en las columnas en estudio. El método consiste en observar la variación de la respuesta del detector, a una atenuación dada, programando la temperatura de la columna a caudales diferentes de gas portador.

En la Figura 5 están representadas las curvas de arrastre para las columnas de SE-30, OV-1, OV-3, OV-7, OV-11 OV-17 y OV-25.

Estas curvas se han obtenido bajo las condiciones siguientes:

$T_i = 100^{\circ}\text{C}$

$T_f = 200^{\circ}\text{C}$

Velocidad de calefacción $r = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Caudal de gas portador: 50 ml/min

Caudal de aire: 400 ml/min

Caudal de hidrógeno: 20 ml/min

3.5 Optimización de las separaciones.

3.5.1 Benzamidas.

Se han empleado columnas de 1 metro de longitud de acero inoxidable de 2 mm (d_i) y 5% de impregnación de las fases líquidas SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17, OV-25 sobre Chromosorb G (a.w. y DMCS).

Los cromatogramas se han realizado a tres temperaturas diferentes 160° , 180° y 200°C , con objeto de estudiar

la variación de los I de Kováts con la temperatura ($\delta I/aT$) y favorecer los fines identificativos.

El criterio en la elección de temperaturas ha sido obtener el mayor número de compuestos de un cromatograma en un tiempo razonable y una buena resolución en los picos de los compuestos que emergen primero de la columna, como son los primeros términos de las series homólogas y las parafinas que los anteceden tomadas como referencia a la hora de calcular los I de Kováts.

En la elección de las temperaturas de trabajo se ha tratado igualmente, de que a la temperatura más baja 160°C y haciendo críticas el resto de las condiciones cromatográficas (flujo de gas portador, velocidad de carta, etc), conseguir en las mismas columnas los cromatogramas de varias aminas directamente, sin obtener sus derivados benzoilados, con objeto de establecer relaciones estructurales con parámetros de retención en ambos tipos de compuestos. Esto, solo se puede llevar a cabo con la suficiente precisión utilizando las mismas columnas y la misma temperatura.

Anteriormente ya se ha citado la gran volatilidad de las aminas y a simple vista se deduce la enorme dificultad de obtener en el mismo cromatograma aminas y sus derivados benzoilados dada su distinta estructura molecular y sus diferentes pesos moleculares, lo que trae como consecuencia una notable diferencia entre sus parámetros de retención.

Para solventar el problema, no resulta de interés práctico, el aumentar la longitud de la columna ya que los

t_R de las benzamidas serían grandísimos, como así mismo, lo serían si disminuye la temperatura de la columna ó si se aumenta el tanto por ciento de impregnación de fase líquida, con lo cual además perderíamos eficiencia, según la superficie del soporte utilizado "Chromosorb G", no es recomendable exceder del 5% de impregnación.

Dadas estas circunstancias, nos hemos limitado a establecer correlaciones entre aminas y benzamidas de dos series homólogas a 160°C y el estudio a fondo de varias series de benzamidas a 160°, 180° y 200°C.

3.5.2 Aminas.

Como se ha dicho en 3.5.1 para la separación de aminas se han utilizado las mismas condiciones cromatográficas que para las benzamidas. Los cromatogramas han sido realizados a 160°C, con un caudal de gas portador de 2 y 3,3 ml/min, en las mismas columnas.

En las Tablas 9 y 10 respectivamente, se exponen las condiciones cromatográficas seleccionadas para aminas y benzamidas.

NOTA.- A la vista de las Tablas 9 y 10 la diferencia observada, entre las condiciones cromatográficas de aminas y benzamidas, en lo que respecta al caudal de hidrógeno y de aire, se debe a que la separación de aminas ha sido preciso realizarla con un flujo muy pequeño de gas portador (2 ml/min, 3,3 ml/min), observándose irregularidades en los datos de retención tanto en las aminas como en las parafinas utilizadas como referencia, llegando a la conclusión de que existían fluctuaciones de caudal, que han sido soslayadas aumentando los caudales de hidrógeno y aire.

TABLA 9
Condiciones cromatográficas para aminas

Equipo: CROMAJEN -103-

Detector: Ionización de llama

Columnas: Acero inoxidable, 1 metro de longitud 3,2 mm (d_e)
y 2 mm (d_i).

Soporte sólido: Chromosorb G HP a.w. DMCS 80-100 mallas
5% de impregnación de fase líquida.

Fase estacionaria: SE-30, OV-3, OV-11 y OV-25.

Desactivación: Presaturación de la columna con los compues
tos a separar.

Temperatura de columna: 160°C

Cámara de Inyección: 160°C

Temperatura detector: 160°C

Flujo gas portador (Argon): 2 ml/min y 3,3 ml/min

Flujo hidrógeno : 50 ml/min

Flujo aire : 400 ml/min

Velocidad de carta: 2 cm/min

Tamaño muestra: 50-250 μ l

Muestreo: método vapor en equilibrio, head space, (HS)

TABLA 10
Condiciones cromatográficas para benzamidas

Equipo: CROMAJEN -103-

Detector: Ionización de llama

Columnas: Acero inoxidable, 1 metro longitud
3,2 mm (d_e) y 2 mm (d_i)

Soporte sólido: Chromosorb G "HP" (a.w. y DMCS) 80-100 mallas
5% de impregnación de fase líquida.

Fases estacionarias: SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17, OV-25

Desactivación: Presaturación de la columna con disolución
de compuestos a separar.

Temperatura columna: 160°, 180° y 200°C

Cámara de inyección: 320°C

Temperatura detector: 160°C

Flujo gas portador (argon): 40-60 ml/min

Flujo hidrógeno: 40 ml/min

Flujo aire: 350 ml/min

Velocidades de carta: 2 cm/min, 1 cm/min y 20 cm/hora

Muestra: Soluciones de benzamidas en benceno de 1 a 4 mgr/ml

Tamaño de muestra: < 0,3 μ gr

3.6 Indices de retención de aminas y benzamidas.

En las Tablas 11 a 16 se encuentran los índices de retención de benzamidas en las columnas (SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25) a tres temperaturas 160°, 180° y 200°C. Se incluyen los valores de ΔI (dispersión de índices , $\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$) S (selectividad) y $\delta I/dT$ (variación de índices de retención con la temperatura).

En la Tabla 17 figuran los índices de retención de un grupo reducido de aminas, con objeto de establecer correlaciones con sus correspondientes derivados, los índices de Kováts, están calculados sobre cromatogramas realizados a 160°C y en las fases (SE-30, OV-3, OV-11 y OV-25). Se incluyen los valores de ΔI y S .

Las distancias sobre el cromatograma se han medido con una precisión de $\pm 0,1$ mm y están realizadas sobre dos ó tres cromatogramas. Al final de cada una de las tablas, se encuentra la media cuadrática de las σ correspondientes a cada uno de los índices calculados.

Las columnas de valores $\delta I/dT$ corresponden la primera al intervalo 160°-180°C y la segunda al intervalo 180°-200°C.

TABLA 11

Indices (I) y selectividades (S) de benzamidas en SE-30 a 160, 180 y 200°C

Benzamidas	160°			180°			200°		
	I	S	$\delta I/dT$	I	S	$\delta I/dT$	I	S	$\delta I/dT$
1) N-Metil benzamida	1364	564		1373	573	4,5	1371	571	-1
2) N-Etil "	1398	498		1410	510	6	1416	516	3
3) N-Propil "	1488	488		1502	502	7	1509	509	3,5
4) N-Butil "	1585	485		1597	497	6	1606	506	4,5
5) N-Pentil "	1684	484		1695	495	5,5	1703	503	4
6) N-Hexil "	1784	484		1794	494	5	1802	502	4
7) N-N'-Di-etil benzamida	1463	363		1473	373	5	1484	384	5,5
8) N-N'-Di-propil "	1612	312		1621	321	4,5	1632	332	5,5
9) N-N'-Di-butil "	1780	280		1788	288	4	1798	298	5
10) N-N'-Di-pentil "	1957	257		1967	267	5	1974	274	3,5
11) N-N'-Di-hexil "	2144	244		2153	253	4,5	2161	261	4
12) N-Isopropil benzamida	1408	408		1418	418	5	1430	430	6
13) N-Isoamil "	1646	446		1657	457	5,5	1670	470	6,5
14) N-(1-Metil)-butil benzamida	1584	384		1593	393	4,5	1604	404	5,5
15) N-(2-Metil)-butil "	1636	436		1647	447	5,5	1659	459	6

TABLA 11 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
			$\delta I/dT$			$\delta I/dT$			$\delta I/dT$
	I	S		I	S		I	S	
16) N-(1-3)Dimetil-butil benzamida	1626	326		1635	335	4,5	1645	345	5
17) N-(1-2)Dimetil-butil "	1658	358		1668	368	5	1681	381	6,5
18) N-(1-3)Dimetil-pentil "	1724	324		1734	334	5	1746	346	6
19) N-(1-4)Dimetil-pentil "	1734	334		1744	344	5	1752	352	4
20) N-(1-5)Dimetil-hexil "	1830	330		1837	337	3,5	1850	350	6,5
21) N-Alil benzamida	1468	468		1478	478	5	1484	484	3
22) N-N'-Di-alil benzamida	1582	282		1594	294	6	1605	305	5,5
23) N-(2-Metil)-alil benzamida	1546	446		1556	456	5	1565	465	4,5
24) N-N'-Bis-(2-Metil-alil)benzamida	1700	200		1714	214	7	1726	226	6
25) N-N'-Di-isopropil benzamida	1525	225		1541	241	8	1548	248	3,5
26) N-N'-Di-isobutil "	1685	185		1698	198	6,5	1708	208	5
27) N-N'-Di-iso-pentil "	1870	170		1880	180	5	1890	190	5
28) N-N'-Metil-butil-benzamida	1586	386		1598	398	6	1614	414	8
29) N-N'-Etil-butil "	1625	325		1636	336	5,5	1648	348	6

TABLA 11 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
	I	S	$\delta I/dT$	I	S	$\delta I/dT$	I	S	$\delta I/dT$
30) N-Sec-butil benzamida	1501	401		1512	412	5,5	1521	421	4,5
31) N-N'-Di-sec-butil benzamida	1684	184		1694	194	5	1706	206	6
32) N-N'-Etil-benzil benzamida	1958	358		1973	373	7,5	1990	390	8,5
33) N-N'-Isopropil-benzil benzamida	1993	293		2010	310	8,5	2026	326	8
34) N-(2-Metil)-benzil benzamida	2030	530		2046	546	8	2063	563	8,5
35) N-(3-Metil)-benzil "	2037	537		2051	551	7	2065	565	7
36) N-Benzil benzamida	1945	545		1960	560	7,5	1977	577	8,5
37) N-Fenil "	1884	584		1904	604	10	1920	620	8
38) N-Ciclohexil benzamida	1814	514		1831	531	8,5	1848	548	8,5
39) N-Cicloheptil "	1940	540		1960	560	10	1982	582	11
40) N-Pentametilen benzamida	1676	476		1698	498	11	1719	519	10,5
41) N-Tetrametilen benzamida	1648	548		1667	567	9,5	1685	585	9
Media cuadrática $\bar{\sigma}$ →			0,96	$\bar{\sigma}$ = 0,89			$\bar{\sigma}$ = 0,82		

TABLA 12

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de benzamidas en OV-3 a 160, 180 y 200°C

Benzamida	160°			180°			200°		
	I		ΔI	I		ΔI	I		ΔI
1) N-Metil benzamida	1450	650	86	1458	658	85	1465	665	94
2) N-Etil benzamida	1483	583	85	1498	598	88	1503	603	87
3) N-Propil "	1571	571	83	1589	589	87	1591	591	82
4) N-Butil "	1672	572	87	1685	585	88	1690	590	84
5) N-Pentil "	1770	570	86	1783	583	88	1788	588	81
6) N-Hexil "	1868	568	84	1884	584	90	1890	590	88
7) N-N' Di-etil benzamida	1535	436	72	1548	448	75	1562	462	78
8) N-N' Di-propil "	1680	380	68	1692	392	71	1704	404	72
9) N-N' Di-butil "	1847	347	67	1858	358	70	1868	368	70
10) N-N' Di-pentil "	2024	324	67	2038	338	71	2045	345	71
11) N-N' Di-hexil "	2211	311	67	2221	321	68	2230	330	69
12) N-Isopropil benzamida	1482	482	74	1492	492	72	1502	502	72
13) N-Isoamil "	1732	532	86	1740	540	78	1748	548	78
14) N-(1-Metil)butil benzamida	1666	466	82	1676	476	81	1685	485	81
15) N-(2-Metil)butil "	1722	522	86	1733	533	83	1742	542	83

TABLA 12 (Continuación)

Benzamidas	160º			180º			200º				
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	δI/dT	I	S	ΔI	δI/dT
16) N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1700	400	74	1712	412	79	6	1724	424	79	6
17) N-(1-2)Dimetil butil "	1734	434	76	1748	448	77	7	1758	458	77	5
18) N-(1-3)Dimetil pentil "	1796	396	72	1806	406	72	5	1816	416	70	5
19) N-(1-4)Dimetil pentil "	1810	410	76	1822	422	78	6	1828	428	76	3
20) N-(1-5)Dimetil hexil "	1904	404	74	1912	412	75	4	1922	422	72	5
21) N-Alil benzamida	1557	557	89	1566	556	88	4,5	1578	578	94	6
22) N-N'-Di alil benzamida	1658	358	76	1670	370	76	6	1682	382	77	6
23) N-(2-Metil)-alil benzamida	1635	535	89	1644	544	88	4,5	1656	556	91	6
24) N-N'-Bis(2-Metil-alil)benzamida	1770	270	70	1784	284	70	7	1798	298	72	7
25) N-N'-Di-isopropil benzamida	1592	292	67	1605	305	64	6,5	1618	318	70	6,5
26) N-N'-Di-isobutil "	1744	244	59	1755	255	57	5,5	1769	269	61	7
27) N-N'-Di-isopentil "	1935	235	65	1942	242	62	3,5	1954	254	64	6
28) N-N'-Metil-butil benzamida	1659	459	73	1670	470	72	5,5	1680	480	66	5
29) N-N'-Etil-butil "	1697	397	72	1710	410	74	6,5	1724	424	76	7

TABLA 12 (Continuación)

Benzamidas	160°				180°				200°			
	I		S		I		S		I		S	
	ΔI		ΔI		ΔI		ΔI		ΔI		ΔI	
												$\delta I/dT$
30) N-Sec butil benzamida	1577	477	76		1589	489	77		1597	497	76	4
31) N-N'-Di-sec butil benzamida	1744	244	60		1758	258	64		1767	267	61	4,5
32) N-N'-Étil-benzil benzamida	2058	458	100		2072	472	99		2090	490	100	9
33) N-N'-Isopropil-benzil benzamida	2092	392	99		2106	406	96		2124	424	98	9
34) N-(2-Metil)benzil benzamida	2145	645	115		2164	664	118		2184	684	121	10
35) N-(3-Metil)benzil benzamida	2154	654	117		2170	670	119		2186	686	121	8
36) N-Benzil benzamida	2068	668	123		2082	682	122		2098	698	121	8
37) N-Fenil benzamida	1992	692	108		2013	713	109		2033	733	113	10
38) N-Ciclohexil benzamida	1908	608	94		1924	624	93		1944	644	96	10
39) N-Cicloheptil "	2037	637	97		2057	657	97		2079	679	97	11
40) N-Pentametilen benzamida	1772	572	96		1792	592	94		1812	612	94	10
41) N-Tetrametilen benzamida	1747	647	99		1770	670	103		1786	686	101	8
	$\bar{\sigma} = 1,39$				$\bar{\sigma} = 1,02$				$\bar{\sigma} = 1,55$			

TABLA 13

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de benzamidas en OV-7 a 160, 180 y 200°C

Benzamidas	160º			180º			200º			
	ΔI		I	ΔI		I	ΔI		δI/dT	
	S	I		S	I		S	I		
1) N-Metil benzamida	1516	716	152	1533	733	160	1552	752	181	9,5
2) N-Etil "	1549	649	151	1568	668	158	1589	689	173	10,5
3) N-Propil "	1628	628	140	1650	650	148	1666	666	157	8
4) N-Butil "	1727	627	142	1748	648	151	1761	661	155	6,5
5) N-Pentil "	1828	628	144	1846	646	151	1859	659	157	6,5
6) N-Hexil "	1930	630	146	1945	645	151	1959	659	157	8
7) N-N'-Di etil benzamida	1592	492	129	1608	508	135	1622	522	138	7
8) N-N'-Di propil "	1732	432	120	1746	446	125	1759	459	127	6,5
9) N-N'-Di butil "	1897	397	117	1910	410	122	1921	421	123	5,5
10) N-N'-Di pentil "	2067	367	110	2077	377	110	2091	391	117	7
11) N-N'-Di hexil "	2255	355	111	2264	364	111	2276	376	115	6
12) N-Isopropil benzamida	1541	541	133	1556	556	138	1567	567	137	5,5
13) N-Isoamil benzamida	1796	596	150	1813	613	156	1817	617	147	2
14) N-(1-Metil)butil benzamida	1713	513	129	1732	532	139	1746	546	142	7
15) N-(2-Metil)butil "	1782	582	146	1791	591	144	1808	608	149	8,5

TABLA 13 (Continuación)

Benzamidas	160º				180º				200º						
	I		S		ΔI	I		S		ΔI	I		S		δI/dT
16) N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1750	450	124	124		1759	459	124	4,5		1776	476	131	8,5	
17) N-(1-2)Dimetil butil "	1787	487	129	129		1796	496	128	4,5		1812	512	131	8	
18) N-(1-3)Dimetil pentil "	1853	453	129	129		1869	469	135	8		1873	473	127	2	
19) N-(1-4)Dimetil pentil "	1864	464	130	130		1878	478	134	7		1886	486	134	4	
20) N-(1-5)Dimetil hexil "	1949	449	119	119		1953	453	116	2		1976	476	126	11,5	
21) N-Alil benzamida	1631	631	163	163		1643	643	165	6		1666	666	182	11,5	
22) N-N' Di alil benzamida	1716	416	134	134		1729	429	135	6,5		1742	442	137	6,5	
23) N-(2-Metil)alil benzamida	1704	604	158	158		1713	613	157	4,5		1722	622	157	4,5	
24) N-N'Bis(2-metilalil) benzamida	1823	323	123	123		1838	338	124	7,5		1852	352	126	7	
25) N-N'-Di isopropil benzamida	1634	334	109	109		1652	352	111	9		1666	366	118	7	
26) N-N'-Di isobutil "	1789	289	104	104		1802	302	104	6,5		1813	313	105	5,5	
27) N-N'-Di isopentil "	1974	274	104	104		1989	289	109	7,5		1999	299	109	5	
28) N-N'-Metil-butil benzamida	1720	520	134	134		1735	535	137	7,5		1743	543	129	4	
29) N-N'-Etil-butil "	1760	460	135	135		1771	471	135	5,5		1777	477	129	3	

TABLA 13 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
	ΔI		I	ΔI		I	ΔI		$\delta I/dT$
	S	I		S	I		S	I	
30) N-Sec butil benzamida	538	1638	137	548	1648	136	566	1666	5
31) N-N'-Di-sec butil benzamida	291	1791	107	302	1802	108	314	1814	5,5
32) N-N'-Etil benzamida	522	2122	164	537	2137	164	563	2163	7,5
33) N-N'-Isopropil benzil benzamida	451	2151	158	475	2175	165	496	2196	12
34) N-(2-Metil)benzil benzamida	734	2234	204	747	2247	201	768	2268	6,5
35) N-(3-Metil)benzil "	742	2242	205	755	2255	204	724	2274	6,5
36) N-Benzil benzamida	759	2159	214	765	2165	205	783	2183	3
37) N-Fenil "	769	2069	185	794	2094	190	820	2120	12,5
38) N-Ciclohexil benzamida	686	1986	172	704	2004	173	713	2013	9
39) N-Cicloheptil "	716	2116	176	736	2136	176	750	2150	10
40) N-Pentametilen benzamida	637	1837	161	661	1861	163	687	1887	12
41) N-Tetrametilen benzamida	729	1829	181	741	1841	174	758	1858	6,5
$\bar{\sigma} = 1,42$			$\bar{\sigma} = 1,49$			$\bar{\sigma} = 1,43$			

TABLA 14

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de benzamidas en OV-11 a 160, 180 y 200°C

Benzamidas	160°			180°			200°		
	ΔI			ΔI			ΔI		
	I	S		I	S		I	S	
1) N-Metil benzamida	1608	808	244	1620	820	247	1639	839	268
2) N-Etil "	1636	736	238	1647	747	237	1659	759	243
3) N-Propil "	1718	718	230	1732	732	230	1745	745	236
4) N-Butil "	1818	718	233	1829	729	232	1842	742	236
5) N-Pentil "	1915	715	231	1926	726	231	1940	740	237
6) N-Hexil "	2013	713	229	2025	725	231	2039	739	237
7) N-N'-Di etil benzamida	1667	567	204	1679	579	206	1698	598	214
8) N-N'-Di propil benzamida	1801	501	189	1811	511	190	1831	531	199
9) N-N'-Di butil benzamida	1963	463	183	1976	476	188	1990	490	192
10) N-N'-Di pentil benzamida	2125	425	168	2139	439	172	2156	456	182
11) N-N'-Di hexil benzamida	2316	416	172	2326	426	173	2340	440	183
12) N-Iso propil benzamida	1621	621	213	1636	636	218	1650	650	220
13) N-Iso amil benzamida	1872	672	226	1886	686	229	1898	698	228
14) N-(1-Metil)butil benzamida	1795	595	211	1806	606	213	1816	616	212
15) N-(2-Metil)butil benzamida	1864	664	228	1875	675	228	1888	688	229

TABLA 14 (Continuación)

Benzamidas	160°					180°					200°				
	I			ΔI		I			ΔI		I			ΔI	
		S			$\delta I/dT$		S			$\delta I/dT$		S			$\delta I/dT$
16) N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1822	522	196			1827	527	192			1845	545	200		9
17) N-(1-2)Dimetil butil "	1860	560	202			1867	567	199			1886	586	205		9,5
18) N-(1-3)Dimetil pentil "	1922	522	198			1934	534	200			1947	547	201		6,5
19) N-(1-4)Dimetil pentil "	1931	531	197			1943	543	199			1955	555	203		6
20) N-(1-5)Dimetil hexil "	2018	518	188			2030	530	193			2047	547	197		8,5
21) N-Alil benzamida	1711	711	243			1723	723	245			1739	739	255		8
22) N-N'-Di alil benzamida	1788	488	206			1800	500	206			1817	517	212		8,5
23) N-(2-Metil) alil benzamida	1788	688	242			1795	695	239			1806	706	241		6
24) N-N'Bis(2-Metil alil) benzamida	1893	393	193			1907	407	193			1923	423	197		8
25) N-N'-Di isopropil benzamida	1708	408	183			1717	417	176		4,5	1732	432	184		7,5
26) N-N'-Di isobutil "	1856	356	171			1866	366	168		5	1877	377	169		5,5
27) N-N'-Di isopentil "	2038	338	168			2049	349	169		5,5	2060	360	170		5,5
28) N-N'-Metil-butil benzamida	1796	596	210			1812	612	214		8	1825	625	211		6,5
29) N-N'-Etil-butil "	1824	524	199			1834	534	198		5	1847	547	199		6,5

TABLA 14 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
	I S		ΔI	I S		ΔI	I S		ΔI
			$\delta I/dT$			$\delta I/dT$			$\delta I/dT$
30) N-Sec butil benzamida	1710	610	209	1723	623	211	1732	632	211
31) N-N'-Di sec butil benzamida	1853	353	169	1867	367	173	1876	376	170
32) N-N'-Etil-benzil benzamida	2215	615	257	2236	636	263	2270	670	280
33) N-N'-Isopropil-benzil benzamida	2247	547	254	2266	566	256	2299	599	273
34) N-(2-Metil)benzil benzamida	2336	836	306	2353	853	307	2381	881	318
35) N-(3-Metil)benzil "	2345	845	308	2360	860	309	2393	893	328
36) N-Benzil benzamida	2271	871	326	2281	881	321	2297	897	320
37) N-Fenil benzamida	2176	876	292	2196	896	292	2225	925	305
38) N-Ciclohexil benzamida	2064	764	250	2084	784	253	2104	804	256
39) N-Cicloheptil "	2200	800	260	2223	823	263	2246	846	264
40) N-Pentametilen benzamida	1932	732	256	1951	751	253	1975	775	256
41) N-Tetrametilen benzamida	1924	824	276	1942	842	275	1963	863	278
	$\bar{\sigma} = 1,14$			$\bar{\sigma} = 1,52$			$\bar{\sigma} = 1,31$		

TABLA 15

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de benzamidas en OV-17 a 160º, 180º, 180º y 200º

Benzamidas	160º			180º			200º		
			ΔI			$\delta I/dT$			$\delta I/dT$
	I	S		I	S		I	S	
1) N-Metil-benzamida	1673	873	309	1688	888	315	1710	910	339
2) N-Etil-	1697	797	299	1708	808	298	1726	826	310
3) N-Propil	1778	778	290	1791	791	289	1812	812	303
4) N-Butil	1876	776	291	1889	789	292	1907	807	301
5) N-Pentil	1973	773	289	1986	786	291	2004	804	301
6) N-Hexil	2069	769	285	2083	783	289	2102	802	300
7) N-N'-Di etil benzamida	1724	624	259	1736	636	263	1755	655	271
8) N-N'-Di propil	1856	556	244	1867	567	246	1885	585	253
9) N-N'-Di butil	2018	518	238	2028	528	240	2044	544	246
10) N-N'-Di pentil	2184	484	227	2196	496	229	2214	514	240
11) N-N'-Di hexil	2371	471	227	2381	481	228	2396	496	236
12) N-Iso propil benzamida	1671	671	263	1680	680	262	1692	692	262
13) N-Iso amil	1930	730	284	1940	740	283	1954	754	284
14) N-(1-Metil)butil benzamida	1850	650	266	1859	659	266	1871	671	267
15) N-(2-Metil)butil	1934	734	298	1944	744	297	1950	750	291

TABLA 15 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
									$\delta I/dT$
16) N-(1-3)Dimetil-butil benzamida	1879	579	253	1888	588	253	1909	609	264
17) N-(1-2)Dimetil-butil "	1923	623	265	1935	635	267	1950	650	269
18) N-(1-3)Dimetil-pentil benzamida	1975	575	251	1982	582	253	1993	593	247
19) N-(1-4)Dimetil-pentil "	1985	585	251	1995	595	251	2016	616	264
20) N-(1-5)Dimetil-hexil benzamida	2080	580	250	2088	588	251	2102	602	252
21) N-Alil benzamida	1775	775	307	1782	782	304	1802	802	318
22) N-N'-Di-alil benzamida	1848	548	266	1859	559	265	1878	578	273
23) N-(2-Metil)alil "	1841	741	295	1855	755	299	1872	772	307
24) N-N'-Bis(2-Metil alil)benzamida	1946	446	246	1960	460	246	1980	480	254
25) N-N'-Di-isopropil benzamida	1754	454	229	1766	466	225	1784	484	236
26) N-N'-Di-isobutil "	1903	403	218	1912	412	214	1922	422	214
27) N-N'-Di-isopentil "	2087	387	217	2097	397	217	2104	404	214
28) N-N'-Metil butil benzamida	1854	654	268	1863	663	265	1874	674	260
29) N-N'-Etil butil "	1877	577	252	1892	592	256	1905	605	257

TABLA 15 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
									$\delta I/dT$
30) N-Sec Butil benzamida	1761	661	260	1772	672	260	1792	692	271
31) N-N'-Di-sec butil benzamida	1894	394	210	1905	405	211	1926	426	220
32) N-N'-Etil-benzil benzamida	2304	704	346	2322	722	349	2351	751	361
33) N-N'-Isopropil benzil benzamida	2321	621	328	2341	641	331	2371	671	345
34) N-(2-Metil)benzil benzamida	2413	913	383	2440	940	394	2472	972	409
35) N-(3-Metil)benzil "	2426	926	389	2445	945	394	2474	974	409
36) N-Benzil benzamida	2350	950	405	2365	965	405	2386	986	409
37) N-Fenil "	2255	955	371	2277	977	373	2305	1005	385
38) N-Ciclohexil benzamida	2121	821	307	2146	846	315	2175	875	327
39) N-Cicloheptil "	2257	857	317	2287	887	327	2322	922	340
40) N-Pentametilen "	1990	790	314	2017	817	319	2048	848	329
41) N-Tetrametilen "	1987	887	339	2009	909	342	2036	936	351
	$\bar{\sigma} = 1,62$			$\bar{\sigma} = 1,60$			$\bar{\sigma} = 1,88$		

TABLA 16

Indices de Kovats (I), selectividades (S) y dispersión de Indices (ΔI) de benzamidas en OV-25 a 160°, 180° y 200°C.

Benzamidas	160°			180°			200°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) N-Metil benzamida	1809	1009	445	1825	1025	452	1844	1044	473
2) N-Etil "	1826	926	428	1838	938	428	1855	955	439
3) N-Propil "	1904	904	416	1919	919	417	1934	934	425
4) N-Butil "	2002	902	417	2016	916	419	2030	930	424
5) N-Pentil "	2098	898	414	2113	913	418	2127	927	424
6) N-Hexil "	2194	894	410	2209	909	415	2224	924	422
7) N-N'-Dietil benzamida	1846	746	383	1858	758	380	1874	774	390
8) N-N'-Di propil benzamida	1970	670	358	1984	684	363	1997	697	365
9) N-N'-Di butil "	2128	628	348	2141	641	353	2152	652	354
10) N-N'-Di pentil "	2292	592	335	2298	598	331	2319	619	345
11) N-N'-Di hexil "	2481	581	337	2483	583	330	2500	600	339
12) N-Iso propil benzamida	1792	792	384	1800	800	382	1813	813	383
13) N-Iso amil "	2054	854	408	2066	866	409	2078	878	408
14) N-(1-Metil)butil benzamida	1958	758	374	1969	769	376	2002	802	398
15) N-(2-Metil)butil "	2038	838	402	2048	848	401	2075	875	416

TABLA 16 (Continuación)

Benzamidas	160°			180°			200°		
	ΔI			ΔI			ΔI		
	I	S	δI/dT	I	S	δI/dT	I	S	δI/dT
16) N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1982	682	356	1995	695	360	2007	707	362
17) N-(1-2)Dimetil butil "	2028	728	370	2042	742	374	2057	757	376
18) N-(1-3)Dimetil pentil "	2084	684	360	2096	696	362	2112	712	366
19) N-(1-4)Dimetil pentil "	2092	692	358	2103	703	359	2118	718	366
20) N-(1-5)Dimetil hexil .	2184	684	354	2195	695	358	2206	706	356
21) N-Alil benzamida	1894	894	426	1914	914	436	1930	930	446
22) N-N'-Di alil benzamida	1967	667	385	1983	683	389	2003	703	398
23) N-(2-Metil)alil benzamida	1967	867	385	1983	883	389	2001	903	398
24) N-N'Bis(2-Metil alil)benzamida	2062	562	362	2077	577	363	2097	597	371
25) N-N'-Di isopropil benzamida	1862	562	337	1877	577	336	1893	593	345
26) N-N'-Di isobutil "	2000	500	315	2016	516	315	2027	527	319
27) N-N'-Di isopentil "	2180	480	310	2194	494	314	2206	506	316
28) N-N'-Metil-butil benzamida	1971	771	385	1985	785	387	2004	804	390
29) N-N'-Etil-butil "	1990	690	365	2001	701	365	2020	720	372

TABLA 16(Continuación)

Benzamidas	160º			180º			200º				
	I		ΔI	I		ΔI	I		ΔI	δI/dT	
	S			S			S				
30) N-Sec butil benzamida	1881	781	380	1891	791	379	5	1905	805	384	7
31) N-N'-Di sec butil benzamida	1999	499	315	2008	508	314	4,5	2023	523	317	7,5
32) N-N'-Etil-benzil benzamida	2466	866	508	2492	892	519	13	2521	921	531	14,5
33) N-N'-Isopropil benzil benzamida	2492	792	499	2518	818	508	13	2546	846	520	14
34) N-(2-Metil)benzil benzamida	2602	1102	572	2627	1127	581	12,5	2658	1158	595	15,5
35) N-(3-Metil)benzil "	2605	1105	568	2629	1129	578	12,5	2663	1163	598	17
36) N-Benzil benzamida	2520	1120	575	2545	1145	585	12,5	2572	1172	595	13,5
37) N-Fenil "	2427	1127	543	2452	1152	548	12,5	2479	1179	559	13,5
38) N-Ciclohexil benzamida	2272	972	458	2296	996	465	12	2319	1019	471	11,5
39) N-Cicloheptil "	2420	1020	480	2448	1048	488	14	2474	1074	492	13
40) N-Pentameten benzamida	2146	946	470	2174	974	476	14	2199	999	480	17,5
41) N-Tetrameten benzamida	2145	1045	497	2172	1072	505	13,5	2193	1093	508	10,5
			$\bar{\sigma} = 1,23$				$\bar{\sigma} = 0,94$				$\bar{\sigma} = 0,90$

4. CORRELACION ENTRE DATOS DE RETENCION Y ESTRUCTURA MOLECULAR PARA AMINAS Y BENZAMIDAS.

TABLA 17

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI), para aminas primarias y secundarias en las fases seleccionadas a 160°C

Aminas	P.e(°C)	SE-30			OV-3			OV-11			OV-25					
		I		S	I		S	ΔI	I		S	ΔI	I		S	Δ
		I	S	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	Δ	
Propil amina	49	552	3,1	252	556	3,5	256	4	600	3,0	300	48	654	2,0	354	10
Butil amina	77	627	0,9	227	630	2,4	230	3	698	2,0	298	71	745	0,3	345	11
Pentil amina	102	724	1,4	224	738	2,0	238	14	795	1,5	295	71	836	0,8	336	11
Hexil amina	131	831	0,7	231	849	0,1	249	18	914	0,8	314	83	945	1,2	345	11
Dipropil amina	109	664	1,3	64	632	3,8	32	-32	737	2,5	137	73	752	4,0	152	8
Dibutil amina	159	869	1,6	69	831	1,1	31	-38	933	4,0	133	64	959	2,0	159	9
Dipentil amina	202	1130	1,8	130	1096	4,0	96	-36	1212	5,0	212	82	1225	1,0	225	9

4. CORRELACION ENTRE DATOS DE RETENCION Y ESTRUCTURA MOLECULAR PARA AMINAS Y BENZAMIDAS.

4.1 Variación de los índices de retención con la temperatura.

Las retenciones relativas, se encuentran ligadas a la temperatura por la expresión matemática:

$$\log r = a + \frac{b}{T} \quad (1)$$

donde a y b son constantes

T = temperatura en °K

Anteriormente en el capítulo dedicado a las diferentes formas de expresar los datos de retención, hemos dicho que el índice de Kováts (I), se puede expresar por medio de la relación entre dos retenciones relativas de tal manera que:

$$I = 100 N + 100 \frac{\log r_{x/N}}{\log r_{(N+1)/N}} \quad \text{de donde según (1)}$$

$$\log r_{x/N} = a + \frac{b}{T}$$

$$\log r_{(N+1)/N} = c + \frac{d}{T}$$

A la vista de estas correlaciones, Takács, Rothenbauer, Molner y Moritz (73,74), han expresado la dependencia de I con la temperatura:

$$I = A + \frac{B}{T + C}$$

A, B y C son constantes que dependen del soluto y de la fase estacionaria.

Esta ecuación corresponde a una hipérbola, sin embargo Chovin y Lebbe (75) han demostrado que en la práctica y en los intervalos de temperatura generalmente utilizados, el I en función de la temperatura corresponde a un tramo lineal de esa hipérbola y se puede escribir que:

$$I \simeq a'T + b'$$

Demostrando, que este intervalo lineal es más extenso para fases no polares que para polares. En la mayor parte de los casos, la pendiente de la recta a' es > 0 y los I crecen con la temperatura.

Es de gran utilidad a la hora de informar índices de Kováts, acompañarlos con el parámetro $\frac{\delta I}{dT}$, normalmente para un intervalo de 10°C , pudiéndose utilizar estos datos de retención, para calcular índices a otras temperaturas en la misma fase. En el uso de estos parámetros se debe ser cauto y conocer los errores relativos que afectan a estos datos.

Las representaciones gráficas de I frente a la temperatura permiten la selección de T óptimas de operación, y adicionalmente proporcionan información para la identificación cualitativa. Rijks (76) ha utilizado el parámetro $\delta I/dT$ para contrastar discrepancias en las temperaturas de operación citadas en la bibliografía.

$\delta I/dT$ ha sido una herramienta útil, de trabajo para muchos autores, en el estudio de las correlaciones estructura molecular/retención. Aumentando su utilidad con la precisión obtenida en su cálculo.

Soják, Majer y Janák (77) han estudiado ampliamente este parámetro con fines identificativos para n-alquenos. Hively y Hinton (78) han estudiado las relaciones entre $\delta I/dT$ y estructura en hidrocarburos sobre escualano deduciendo que $\delta I/dT$ está en función del tamaño de la molécula y que además aumenta con el número, tamaño y posición de los sustituyentes, asimismo postularon que sobre escualano, el coeficiente $\delta I/dT$ se incrementa cuando aumenta la "sección mínima transversal de la molécula.

Hrivnák y Soják (79) discuten la posibilidad de discernir entre indanos y alquilbencenos mediante el parámetro $\delta I/dT$, demostrando que éste último está en función de la polaridad.

En un posterior trabajo (80) Soják, Janák y Rijks tratan la estructura fina de la molécula correlacionándola, con $\delta I/dT$ en alquilbencenos, demostrando que existe una estrecha relación entre $\delta I/dT$ y la simetría de la molécula y afirmando que a mayor asimetría en los bencenos sustituidos mayor es el $\delta I/dT$.

En la Tabla 18 figuran las variaciones de los índices de retención con la temperatura, están expresados en función de un incremento de temperatura (dT) de 10° y en un intervalo de 160° - 200°C .

Se han seleccionado una serie de datos de las Tablas 11 a 16, eligiendo compuestos de distinta estructura molecular (cadenas lineales, ramificadas, dobles enlaces, ciclos aromáticos y heterociclos), en las fases SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25.

TABLA 18

Variación del índice de retención de benzamidas con la temperatura. Valores $\delta I/dT$ ($dT=10^{\circ}C$)
Intervalo: 160°-200°C.

Compuesto (Benzamida)	SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
1) N-Butil benzamida	2,5	2,2	4,2	3	3,8	3,5
2) N-Pentil "	2,5	2,2	3,9	3,2	3,8	3,6
3) N-N'Dibutil benzamida	2,3	2,8	3	3,3	3,2	3
4) N-N'Dipentil "	2,3	2,6	3	3,8	3,7	3,2
5) N-Isopropil "	2,8	2,5	3,2	3,6	2,6	2,6
6) N-(1-2)-Dimetil butil benzamida	2,8	3	3,1	3,3	3,4	3,6
7) N-Alil benzamida	2	2,6	4,3	3,5	3,3	4,5
8) N-N'Bis(2-Metil-alil)benzamida	3,2	3,5	3,7	3,7	4,2	4,4
9) N-N'-Etil-benzil benzamida	4	4	5,1	6,8	5,6	6,9
10) N-(2-Metil)benzil-benzamida	4,1	4,9	4,2	5,7	7,2	7
11) N-(3-Metil)benzil-benzamida	3,5	4	4,2	6	5,9	7,4
12) N-Fenil benzamida	4,5	5,1	6,4	6,1	5,3	6,5
13) N-Cicloheptil benzamida	5,2	5,2	4,2	5,9	8,0	6,8
14) N-Pentametilen benzamida	5,3	5	6,2	5,4	7,2	6,6
15) N-Tetrametilen benzamida	4,6	4,9	3,7	5	6,5	6

A la vista de los resultados se observa que para una misma fase estacionaria, $\delta I/dT$, se incrementa notablemente a partir del compuesto N-N'-Etil-benzil benzamida, todas estas benzamidas poseen sustituciones especiales (ciclos aromáticos, alifáticos, ciclos aromáticos sustituidos y heterociclos).

El parámetro $\delta I/dT$ toma valores muy similares en las fases SE-30 y OV-3 incrementándose al aumentar la polaridad de las fases.

En las Figuras 6 y 7 se representan las variaciones de I de varias benzamidas en función de la temperatura, en el intervalo 160°-200°, I, varía linealmente para las N-alkilbenzamidas, no observándose el mismo fenómeno en las N-arilbenzamidas.

4.2 Variación de los índices de retención en función del punto de ebullición.

Entre la diversidad de correlaciones que se pueden establecer para el estudio de la estructura molecular en función de datos de retención, se encuentra la ecuación

$$I = AT_B + B$$

donde I son los índices de retención de compuestos pertenecientes a diferentes series homólogas.

T_B representa los puntos de ebullición de esos compuestos.

Kováts (81), en una de sus siete reglas propuso, que para dos isómeros separados en una fase no polar, se cumple:

$$\delta I \approx 5 \delta T_B$$

δI y δT_B son las diferencias entre los I y los puntos de ebullición de los dos isómeros en cuestión.

La constante de proporcionalidad depende de la estructura del compuesto. Un estudio a fondo lo han realizado Tesarik, Soják, Krupčík y Jának (82) sobre hidrocarburos, llegando a la conclusión de que no siempre la relación de Kováts es válida y que en muchas ocasiones $\delta I \approx 5 \delta T_B$ no es lineal. El fenómeno se puede explicar por el efecto de las diferencias entre los coeficientes de actividad de los hidrocarburos estructuralmente similares, aunque la separación se realice sobre fases no polares.

Para establecer una correlación más precisa entre T_B e I algunos autores (83) proponen una ecuación más compleja, en la que se incluyen los coeficientes de actividad y la presión de vapor, dado que una de las propiedades que afectan sustancialmente la posición de una sustancia en un cromatograma es la presión de vapor y ésta está relacionada con el punto de ebullición. En la Tabla 19 se dan los valores de las pendientes y ordenadas en el origen de las rectas que rigen la variación de I en función de los puntos de ebullición para aminas primarias y secundarias a 160° en las fases SE-30, OV-3, OV-11 y OV-25.

TABLA 19

Valores de la ordenada en el origen y pendiente de la correlación $I = A T_B + B$ para aminas primarias y secundarias a 160° en las fases seleccionadas.

	SE-30		OV-3		OV-11		OV-25	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Aminas primarias	3,7	340	3,7	340	3,9	400	3,7	448
Aminas secundarias	5,7	-50	5,7	-20	5,3	40	5,3	100

72.

A la vista de los valores recogidos en la Tabla 19, se deduce que el coeficiente de proporcionalidad, A, de la ecuación $I = A T_B + B$ se desvía $\approx -1,2$ unidades de la hipótesis de Kovats en la serie de aminas primarias y $+0,5$ en las secundarias, estas diferencias entre los valores de A, se deben probablemente a la distinta estructura molecular de las dos series de aminas citadas, las primarias forman puentes de hidrógeno con mayor facilidad que las secundarias, siendo en estas últimas más bajo el punto de ebullición en comparación con la amina primaria de semejante peso molecular.

En la Figura 8, se representa la variación de I en función del punto de ebullición para la serie homóloga de aminas primarias en las fases SE-30, OV-3, OV-11 y OV-25, a 160° obteniéndose una recta a partir del cuarto término de la serie.

4.3 Variación de I, en función de la longitud de cadena.

En cualquier serie homóloga, la relación entre el índice de retención, a una determinada temperatura y el número de átomos de carbono, viene expresado por la ecuación:

$$I = an + b$$

Para la serie homóloga de hidrocarburos alifáticos se cumple que, $a = 100$ y $b = 0$.

La adición de un grupo $-CH_2-$, en cualquier serie homóloga de compuestos, aumenta el I en 100 unidades, siendo esta la primera regla de Kováts, según esta hipótesis resulta que:

$$I = 100 n + b$$

y por la definición de selectividad, $S = I - 100 n$, se puede obtener la siguiente expresión:

$$I = 100 n + S$$

en la cual la selectividad (S) es igual a la ordenada b , de la recta $I = an + b$.

En las Figuras 9 y 10, se representan los índices de retención de las series, aminas primarias y aminas secundarias en función del número de átomos de carbono, a 160°C, en las fases SE-30, OV-3, OV-11 y OV-25, observándose que la relación $I = an+b$ es lineal a partir del cuarto término de la serie para las aminas primarias.

En las Figuras 11, 12 y 13, se representa la correlación $I = an+b$ para varias series de benzamidas, observándose linealidad a partir del segundo término de la serie, en las N-alkil-benzamidas de cadena lineal y del tercer término en las N-N'-alkil-benzamidas simétricas, este hecho se cumple en todas las fases seleccionadas en el intervalo de temperatura 160-200°C.

Los valores de la ordenada en el origen y la pendiente de las rectas que ligan la variación de I en función de la longitud de cadena para aminas y benzamidas, se encuentran recogidas en las Tablas 20 y 21 respectivamente. Los valores de b , a su vez expresan el concepto de selectividad cuantitativamente.

Se comparan los parámetros a y b , pendiente y ordenada en el origen, respectivamente, de la expresión $I=an + b$ para dos series de aminas y sus derivados benzoilados mediante las magnitudes $\delta a_{A,B}$, $\delta b_{A,B}$, en la Tabla 22.

TABLA 20

Valores de la ordenada en el origen y pendiente, de la correlación $I = an + b$ para aminas primarias y secundarias, en las fases seleccionadas, a 160°C.

	SE-30		OV-3		OV-11		OV-25	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Aminas primarias	100	220	100	220	102	275	100	330
Aminas secundarias	124	-75	123	-50	129	40	120	75

TABLA 21

Valores de la pendiente y ordenada en el origen, de la correlación $I = an + b$ para varias series de benzamidas, en las fases seleccionadas.

	T(°C)	SE-30		OV-3		OV-7		OV-11		OV-17		OV-25	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
N-Alquil benzamidas	160º	96	505	96	590	94	655	94	735	93	810	92	935
	180º	96	520	96	605	96	670	96	755	92	815	93	950
	200º	96	525	95	605	91	700	97	765	97	820	92	963
N-N'-Dialquil benzamidas	160º	88	375	88	450	86	510	86	590	86	635	84	755
	180º	88	390	87	470	86	525	84	600	84	650	83	780
	200º	88	400	86	475	86	535	85	615	86	665	83	790
N*-[1-(n-1)Dimetil]alquil benzamida	160º	102	315	100	390	99	450	99	525	101	565	100	685
	180º	102	325	99	410	99	460	100	530	99	590	100	695
	200º	102	335	99	420	100	475	99	545	96	637	97	725
N-Ciclobenzamidas	160º	126	345	128	410	129	495	138	545	129	625	150	695
	180º	129	345	130	420	136	495	138	560	128	610	152	710
	200º	132	350	132	445	136	500	145	540	130	625	152	700
N-N'-Di-isoalquil-benzamidas	160º	80	325	83	385	83	425	82	510	81	550	80	675
	180º	84	325	83	395	83	445	82	515	82	560	81	675
	200º	83	325	83	405	84	460	83	535	82	590	80	707

*_n = número de átomos de C de la cadena lineal

TABLA 22

Valores de las pendientes y ordenadas en el origen de la correlación I = an + b para varias series homólogas de aminas y sus derivados benzoilados en las fases seleccionadas a 160°C.

Serie homóloga	SE-30		OV-3		OV-11		OV-25	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Aminas primarias	106	165	107	190	101	255	100	330
Benzamidas								
de aminas primarias	96	505	96	590	94	735	92	935
$\delta^a_{A,B}$	-10		-11		-7		-8	
$\delta^b_{A,B}$	340		400		480		605	
Aminas secundarias	124	-75	123	-50	129	40	120	75
Benzamidas								
de aminas secundarias	88	375	88	450	86	590	84	755
$\delta^a_{A,B}$	-36		-35		-43		-36	
$\delta^b_{A,B}$	300		400		550		680	

$\delta a_{A,B}$ representa la diferencia en la contribución al I de retención, del grupo $-\text{CH}_2-$ entre pares de homólogos sucesivos de aminas y benzamidas, no depende, a la vista de la Tabla de la polaridad de la fase.

$\delta b_{A,B}$ representa el aumento obtenido en el valor de los índices de retención a causa de la formación de derivados benzoilados de las aminas, este parámetro depende claramente de la polaridad de las fases, aumentando con la misma.

En la serie de aminas primarias el parámetro, a_A , es >100 en las fases SE-30 y OV-3 y ≈ 100 en las más polares OV-11 y OV-25. Sin embargo para sus derivados benzoilados, a_B , es <100 y disminuye con la polaridad de la fase, lo cual se puede explicar por la interacción de tipo polar entre los grupos $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$ de las benzamidas y los C_6H_5 de las fases líquidas. Las interacciones con la fase, son más grandes entre los primeros términos de la serie, decreciendo entre ellos el valor de la contribución del grupo $-\text{CH}_2-$. A medida que aumenta la longitud de la cadena la influencia de los grupos dadores y aceptores disminuye y la contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ se asemeja al valor que tiene en las parafinas.

Estos fenómenos pueden observarse en las Tablas 23 y 24. Diversos autores hacen referencia a estas desviaciones de la regla de Kováts en distintos tipos de compuestos. Zulaica y Guiochon (85) obtienen incrementos distintos de 100 al estudiar ésteres dibásicos. Otras diferencias entre datos experimentales y la regla de Kóvats son apuntadas por Martín y Gascó (86), Zarazir y col (87), Pías y Gascó (72) y Jonás y col. (88).

TABLA 23

Contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ al I, en homólogos sucesivos para aminas primarias y secundarias en función de la polaridad de la fase, a 160°C .

Amina	$\delta\text{I}_{-\text{CH}_2-}$	$\delta\text{I}_{-\text{CH}_2-}$	$\delta\text{I}_{+\text{CH}_2-}$	$\delta\text{I}_{-\text{CH}_2-}$
	SE-30	OV-3	OV-11	OV-25
Propil-amina				
-butil-amina	75	74	98	91
Butil-amina				
-amil-amina	97	108	97	91
Amil-amina				
-Hexil-amina	107	111	119	109
Dietil-amina				
-Dipropil-amina	102	100	98	118
Dipropil-amina				
-Dibutil-amina	130	132	139	118

TABLA 24

Contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ al I en homólogos sucesivos de N-Alquil y N-Aril-benzamidas en función de la polaridad de la fase.

Benzamida	$\Delta(\delta_{-\text{CH}_2-})$	$\frac{\delta_{\text{I}}}{-\text{CH}_2-}$ SE-30	$\frac{\delta_{\text{I}}}{-\text{CH}_2-}$ OV-3	$\frac{\delta_{\text{I}}}{-\text{CH}_2-}$ OV-7	$\frac{\delta_{\text{I}}}{-\text{CH}_2-}$ OV-11	$\frac{\delta_{\text{I}}}{-\text{CH}_2-}$ OV-17	$\frac{\delta_{\text{I}}}{-\text{CH}_2-}$ OV-25
N-Metil-benzamida-							
-N-Etil-benzamida	-25	39	37	35	25	20	14
N-Etil-benzamida-							
N-Propil-benzamida	-13	92	89	79	85	84	79
N-Propil-benzamida-							
N-Butil-benzamida	+1	96	98	97	98	97	97
N-Butil-benzamida-							
N-Pentil-benzamida	-1	98	98	99	97	97	97
N-Pentil-benzamida-							
N-Hexil-benzamida	-3	99	101	101	99	97	96
N-N'-Dietil-benzamida-							
N-N'-Dipropil-benzamida	-12	74	72	70	66	66	62
N-N'-Dipropil-benzamida-							
N-N'-Dibutil-benzamida	-6	84	83	82	81	80	78
N-N'-Dibutil-benzamida-							
N-N'-Dipentil-benzamida	-6	88	89	84	82	84	82
N-N'-Dipentil-benzamida-							
N-N'-Dihexil-benzamida	-2	94	92	94	94	92	92

TABLA 24 (Continuación)

Benzamida	$\Delta\delta_{-CH_2}$	$\frac{SE-30}{\delta I_{-CH_2-}}$	$\frac{OV-3}{\delta I_{-CH_2-}}$	$\frac{OV-7}{\delta I_{-CH_2-}}$	$\frac{OV-11}{\delta I_{-CH_2-}}$	$\frac{OV-17}{\delta I_{-CH_2-}}$	$\frac{OV-25}{\delta I_{-CH_2-}}$
N-(1-3)Dimetil-butil-benzamida							
-N-(1-3)Dimetil-pentil benzamida	+2	100	94	103	103	91	102
N-(1-3)Dimetil-butil-benzamida							
N-(1-4)Dimetil-pentil benzamida	+1	108	108	114	112	107	109
N-(1-4)Dimetil-pentil-benzamida							
N-(1-5)Dimetil-hexil-benzamida	-5	96	93	83	89	91	91
N-Ciclohexil-benzamida							
N-Cicloheptil-benzamida	+21	130	133	133	139	142	151
N-Pentametilen-benzamida							
N-Tetrametilen-benzamida	-28	31	24	19	10	7	3
N-Benzil-benzamida							
N-Fenil-benzamida	+35	58	70	75	84	88	93
N-N'-Di-isopropil-benzamida							
N-N'-Di-isobutil-benzamida	-12	80	76	75	74	72	68
N-N'-Di-isobutil-benzamida							
N-N'-Di-isopentil-benzamida	-2	92	94	93	92	92	90

En la Tabla 24, se encuentran recogidos los valores de la contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ al índice de retención, I , para diversos tipos de compuestos, entre homólogos sucesivos.

Los incrementos, δI , se han obtenido de la siguiente forma p.ej.

	Indices de retención en la fase OV-11			Media en el intervalo de T (160°-200°C)
	160°	180°	200°	
N-Ciclohexil benzamida	2064	2084	2104	2084
N-Cicloheptil benzamida	2200	2223	2246	2223

δI (N-Ciclohexil, N-Cicloheptil benzamidas) \rightarrow 139

En la serie normal de benzamidas, a partir del tercer término de la serie, δI se aproxima a 100, tal es, además la conclusión sacada anteriormente del valor del parámetro, a , en la expresión $I = an + b$, para la misma serie, no dependiendo prácticamente de la polaridad de la fase.

Tomando las parejas de benzamidas, N-Ciclohexil-, N-Cicloheptil-, y N-Pentametilen-, N-Tetrametilen-, se pueden observar sus diferencias estructurales a partir de sus datos de retención. En la primera pareja la contribución al I del grupo $-\text{CH}_2-$ es >100 aumentando con la polaridad de la fase. En la segunda pareja, con el átomo de N, introducido en el ciclo, la aportación de un grupo $-\text{CH}_2-$ es pequeña y disminuye con la polaridad de la fase notablemente.

Tomando en consideración la pareja N-Benzil-N-Fenil benzamida, la contribución de un $-\text{CH}_2-$ se acerca a 100 en la fase más polar OV-25.

La contribución de $-\text{CH}_2-$, al I de retención, disminuye al aumentar la polaridad de la fase en las N-Alquil y N-N' Di-alquil benzamidas, de cadena normal y ramificadas hasta llegar a un determinado término de la serie, para el cual, $\delta I_{-\text{CH}_2-}$, toma un valor constante en todas las fases.

La dependencia de I con la estructura molecular de un compuesto puede observarse en la Tabla 25, en la que se comparan los índices de retención entre N-Alquil-benzamidas y N-N'-Di-alquil-benzamidas, es decir derivados benzilados de aminas primarias y secundarias respectivamente, con el mismo número de átomos de carbono. Los δI aumentan con la longitud de la cadena y la polaridad de la fase. La diferencia entre los índices de retención en estas dos series, se debe a que en las N-N'-Di-alquil-benzamidas, el átomo de Nitrógeno ha quedado desposeído del átomo de hidrógeno que todavía contienen las N-Alquil-benzamidas y por tanto la formación de puentes de hidrógeno disminuye y como consecuencia el I de Kováts decrece notablemente.

4.4 Variación de I en función de las sustituciones especiales.

Comparando índices de retención entre benzamidas del mismo número de átomos de carbono y diferente estructura molecular, se obtienen los siguientes resultados, a la vista de las Tablas 26 y 27.

Las parejas de compuestos, N-Propil-N-Alil-benzamidas y N-N'-Dipropil-N-N'-Dialil-benzamidas, demuestran que la presencia de un doble enlace, prácticamente no afecta

TABLA 25

Incrementos de $I, \delta I$, entre N-Alquil y N-N'-Di-Alquil-benzamidas con el mismo número de átomos de carbono en función de la polaridad de las fases.

Benzamida	$\Delta\delta I$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
N-Butil-benzamida-							
N-N'-Dietil-benzamida	34	123	134	138	149	153	157
N-Hexil-benzamida-							
N-N'-Di-propil-benzamida	54	171	189	199	212	216	225
N-Octil-benzamida-							
N-N'-Dibutil-benzamida	59	205	223	236	250	252	264
N-Pentil-benzamida-							
N-N'-Metil-butil-benzamida	31	95	110	111	116	124	126
N-Hexil-benzamida-							
N-N'-Etil-butil-benzamida	48	157	171	176	191	194	205
N-Hexil-benzamida-							
N-N'-Di-alil-benzamida	26	199	211	216	224	223	225

al índice de retención, sobre todo en las fases más polares de la serie seleccionada, disminuyendo el I , sólo varias unidades a causa del mismo.

El efecto de ramificación en la cadena hidrocarbonada, es menor para los compuestos que contienen un doble enlace, este hecho se ve, observando las parejas, N-Butil-N-(2-Metil)alil benzamidas y N-N'-Dibutil-N-N'-Bis(2-Metilalil)benzamidas.

La posición del grupo $-NH-CO-$ en un carbono secundario, rebaja el índice de retención del mismo modo que ocurre cuando existe ramificación en la cadena hidrocarbonada, aumentando δI con la polaridad de la fase. Se observa igual efecto en las N-N'-Di-sec-alquil-benzamidas.

El cierre del anillo para formar una estructura cíclica saturada, se traduce en un aumento del índice de retención con respecto a los compuestos de cadena abierta y lineal del mismo número de átomos de carbono, δI aumenta con la polaridad de las fases. Asimismo se produce un incremento, más acentuado, con la presencia de un anillo bencénico, tal como se puede apreciar observando los datos de retención para la pareja de benzamidas, N-Hexil-N-Benzil.

En los ciclos que contienen un átomo de nitrógeno, δI es mayor para la N-Tetrametilen-benzamida con respecto a la N-Butil-benzamida que para la N-Pentametilen-benzamida en relación con la N-Pentil-benzamida, este fenómeno quizás es debido a la conformación del ciclo y a su tensión interna, siendo ésta, mínima para el anillo de 5 átomos de carbono y muy grande para el de 4 átomos, resultando esta última una estructura cíclica inestable, aumentando por tanto las interacciones soluto-fase estacionaria.

TABLA 26

Contribución al I, debida a sustituciones especiales y al efecto de doble enlace para N-Alquil y N-Aril benzamidas en función de la polaridad de las fases.

Benzamida	$\Delta\delta I$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
N-Butil-benzamida-							
-N-Sec-butil benzamida	39	85	94	94	108	116	124
N-N'-Dibutil-benzamida-							
N-N'-Di-sec-butil benzamida	36	94	102	107	111	129	130
N-Pentil-benzamida-							
-N-Sec-pentil benzamida	37	100	104	114	121	128	137
N-Propil-benzamida-							
-N-Alil benzamida	-17	23	17	1	8	8	6
N-N'-Dipropil-benzamida-							
N-N'-Dialil benzamida	-28	28	22	17	12	7	0
N-Butil-benzamida-							
-N-(2-Metil)alil benzamida	-8	40	37	32	34	35	32
N-N'-Di-butil-benzamida-							
N-N'-Bis(2-Metilalil)benzamida	-15	76	74	71	68	68	61
N-Ciclohexil-benzamida-							
N-Hexil benzamida	49	38	44	56	58	62	87
N-Cicloheptil-benzamida-							
N-Heptil benzamida	74	67	77	89	97	106	141

TABLA 26 (Continuación)

Benzamidas	$\Delta\delta I$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
N-Fenil-benzamida	85	72	88	93	115	132	157
N-Ciclohexil benzamida							
N-Fenil-benzamida	134	110	132	149	173	194	244
N-Hexil benzamida							
N-Pentametilen-benzamida	56	4	12	18	26	30	60
N-Pentil-benzamida							
N-Tetrametilen-benzamida	83	71	86	98	113	120	154
N-Butil-benzamida							
N-Benzil-benzamida	173	67	102	124	157	184	240
N-Heptil benzamida							
N-Benzil-benzamida	99	0	25	35	60	78	99
N-Cicloheptil benzamida							
N-(2-Metil)benzil-benzamida	173	52	83	105	131	160	225
N-Octil-benzamida							
N-(3-Metil)-benzil-benzamida	171	57	89	112	140	166	228
N-Octil benzamida							

TABLA 27

Decrecimiento de los I a causa de ramificación en la cadena, Para N-alquil y N-aril benzamidas en función de la polaridad de las fases seleccionadas.

Benzamida	$\Delta\delta$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
N-Propil-benzamida-							
N-Isopropil benzamida	36	81	92	93	96	113	117
N-Butil-benzamida-							
N-Isobutil benzamida	31	56	68	61	72	79	87
N-Amil-benzamida-							
N-Isoamil benzamida	11	36	40	35	41	47	47
N-Amil-benzamida-							
N-(1-Metil)butil benzamida	37	100	104	114	121	128	137
N-Amil-benzamida-							
N-(2-Metil)butil benzamida	12	47	48	50	51	45	59
N-Hexil-benzamida-							
N-(1-2 Dimetil)butil benzamida	43	124	134	147	155	149	167
N-Hexil-benzamida-							
N-(1-3 Dimetil)butil benzamida	56	158	169	183	195	193	214
N-Heptil-benzamida-							
N-(1-3 Dimetil)pentil benzamida	50	159	175	180	192	200	209

TABLA 27 (Continuación)

Benzamida	$\Delta\delta$	δ_I					OV-25
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	
N-Heptil-benzamida-							
N-(1-4 Dimetil)pentil benzamida	51	151	161	169	183	184	202
N-Octil-benzamida-							
N-(1-5 Dimetil)hexil benzamida	54	155	168	186	194	192	209
N-Butil-benzamida-							
N-(1-Metil)propil benzamida	39	85	94	94	108	116	124
N-N'-Di propil-benzamida-							
N-N'-Di isopropil benzamida	23	84	87	95	95	101	107
N-N'-Di butil-benzamida-							
N-N'-Di isobutil benzamida	34	92	102	108	110	118	126
N-N'-Di pentil-benzamida-							
N-N'-Di isopentil benzamida	24	86	92	91	91	102	110

*Valores obtenidos por interpolación

En las Figuras 14 y 15 se representa una visión global, en la fase no polar SE-30 y en la más polar de las seleccionadas OV-25, de las variaciones del I de retención, en función de la estructura molecular de una gran parte de las benzamidas estudiadas en esta memoria. Se observa la diferencia, entre interacciones, fase-estructura del soluto y su dependencia con la polaridad de las fases.

Un ejemplo es la inversión que se produce entre la pareja, N-Pentil-benzamida y N-Pentametilen benzamida.

En SE-30 $I_{\text{N-Pentil-benzamida}}^{\text{SE-30}} > I_{\text{N-Pentametilen-benzamida}}^{\text{SE-30}}$
 en OV-25 $I_{\text{N-Pentil-benzamida}}^{\text{OV-25}} < I_{\text{N-Pentametilen-benzamida}}^{\text{OV-25}}$

Asimismo se observa en estas gráficas, como aumentan los I de los compuestos más polares al aumentar la polaridad de la fase, con respecto a las menos polares.

La contribución al I, debida a la sustitución de -H- por un radical alquílico, R', sustituido en un átomo de carbono de la cadena hidrocarbonada ó en el átomo de nitrógeno del grupo -NH-CO-, se recoge mediante los valores de δI_R , observando su dependencia con la polaridad de la fase a través del parámetro $\Delta\delta I$, en la Tabla 28.

La adición de un grupo -CH₃, en el mismo átomo de carbono donde se encuentra el grupo -NH-CO-, trae consigo un δI negativo, aumentando en valor absoluto con la polaridad de la fase.

δI_{-CH_3} resulta positivo y aumenta progresivamente cuando la posición de su sustitución se aleja del grupo $-NH-CO-$, decreciendo en función de la mayor polaridad de la fase, como se ve observando el parámetro $\Delta\delta I = \delta I^{OV-25} - \delta I^{SE-30}$.

Cuando el número de posición del grupo metilo, $-CH_3$, coincide con el número de átomos de carbono de la cadena lineal tomada de referencia, por ejemplo entre la pareja, N-(4-Metil)-butil y N-Butil benzamidas, δI no varía con la polaridad de la fase, concretamente en este caso, $\Delta\delta I = -1$, y resulta ser ≈ 100 en todas las fases, cosa lógica por otro lado, ya que este término, N-(4-Metil)-butil benzamida pertenece a la serie normal de las N-alquil-benzamidas.

La introducción de un $-CH_3$ en posición 2 ó 3, en el anillo bencénico de la N-Benzil-benzamida aumenta el índice de retención, dando lugar a un δI positivo, que no depende significativamente de la polaridad de las fases. Se observa que δI es mayor para la posición 3, que para la 2, existiendo una cierta analogía con las N-alquil-benzamidas, δI aumenta cuando la sustitución de $-CH_3$ se aleja del grupo $-NH-CO-$.

La sustitución de radicales alquílicos en el átomo de N, tiende a producir un descenso del índice de retención en varias de las fases, hasta que se alcanza la simetría de la molécula, en esta ocasión δI es positivo en todos los casos, disminuyendo con el aumento de la polaridad de las fases. La citada disminución de δI se observa también en las N-Aril-benzamidas, siendo el efecto menos acentuado cuando el radical alquílico sustituido en el átomo de N es de cadena ramificada.

TABLA 28

Incrementos posicionales, δ_I , para N-alquil y N-aril benzamidas en función de la polaridad de las fases, causados por sustitución de radicales alquílicos.

R'(*)	R-NH-CO-C ₆ H ₅	$\delta_{IR'}$						$\Delta\delta_I$
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25	
1 metil	N-Etil-benzamida	11	-3	-14	-11	-29	-38	-49
2 metil		92	89	79	85	84	79	-13
N-Etil		65	53	38	34	28	19	-46
1 metil	N-Propil-benzamida	11	4	3	-10	-19	-27	-38
2 metil		40	30	36	26	18	7	-33
3 metil		96	98	97	98	97	97	+1
N-Propil		122	108	98	82	75	65	-57
1 metil	N-Butil-benzamida	-2	-6	-15	-24	-31	-40	-38
2 metil		51	50	49	46	52	38	-13
3 metil		62	58	64	56	50	50	-12
4 metil		98	98	99	97	97	97	-1
1-2 Dimetil		73	65	53	41	45	26	-47
1-3 Dimetil		39	30	17	1	1	-21	-60
N-metil		3	-12	-12	-19	-27	-29	-26
N-etil		40	28	24	5	0	-12	-52
N-butil		193	176	164	146	139	124	-69

TABLA 28 (Continuación)

R' (*)	R-NH-CO-C ₆ H ₅	$\delta I_{R'}$							$\Delta \delta I$
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25		
1-3 Dimetil	N-Pentil benzamida	41	26	21	7	-5	-16	-57	
1-4 Dimetil		49	40	32	16	11	-9	-58	
5 metil		99	101	101	99	97	96	-2	
N-Pentil		272	256	234	213	210	190	-82	
1-5 Dimetil	N-Hexil benzamida	46	32	14	6	-5	-14	-60	
N-Hexil		360	340	320	301	298	279	-81	
2-metil	N-Alil benzamida	79	78	66	72	70	71	-8	
N-alil		117	103	82	78	76	71	-46	
Bis 2 metil	N-N'-Di-Alil benzamida	119	114	109	106	100	95	-24	
2 metil	N-Benzil benzamida	85	81	81	74	75	83	-2	
3 metil		90	87	88	83	81	86	-4	
N-Etil		13	-10	-28	-43	-41	-53	-66	
N-Isopropil		49	24	5	-12	-23	-27	-76	

R' (*) = Radical alquílico o alílico en posición, $\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ó $\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{N}}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$

En el caso de la N-Alil-benzamida, la introducción de un $-CH_3$ en posición 2, aumenta el índice de retención en mayor proporción, que la misma sustitución en N-Propil-benzamida. Cada uno de los grupos $-CH_3$ sustituido en la N-N'-Di-alil-benzamida contribuye con un δI menor que en el caso de la N-(2-Metil)-alil-benzamida.

4.5 Selectividad de las fases.

El concepto de selectividad, S, permite calcular el incremento del índice de retención de un compuesto con respecto al n-alcano de igual número de átomos de carbono (84).

$$S = I_{\text{compuesto con N átomos de Carbono}} - 100 N$$

Rohrschneider (84) definió como selectividad, la propiedad de una fase estacionaria de separar compuestos con diferente estructura molecular. La retención relativa de dos compuestos de diferente estructura molecular es una medida de la selectividad. Una fase que no sea capaz de separar dos compuestos con una propiedad en común, por ejemplo, dos sustancias con el mismo peso molecular ó con igual número de átomos de carbono ó el mismo punto de ebullición, se considera una fase no selectiva.

La selectividad permite una clasificación cuantitativa de las fases estacionarias, en función de diferentes grupos funcionales frente a distintos pares de compuestos. No es posible designar de una manera general a las fases estacionarias, como no selectivas ó muy selectivas, ya que la selectividad de una fase, depende de la estructura molecular del par de compuestos elegidos para definirla.

En las Tablas 29 y 30, se informan los valores de S, calculados para varias series homólogas de benzamidas en las fases SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17, OV-25 a 160°-180° y 200°C, con el fin de estudiar la variación de S en función de la polaridad de las fases y la temperatura de operación.

En las series N-Alquil-benzamidas, tanto de cadena lineal como ramificadas, la selectividad varía en función del número de átomos de carbono, en la serie lineal de N-Alquil-benzamidas, S, se puede considerar constante a partir del tercer término de la serie. Los valores más altos de S se observan en el primer término de la serie, en todas las fases. En todos los casos, S, aumenta al incrementarse la polaridad de las fases y la temperatura.

En las Figuras 16 y 17, se representa la variación de S en función de la temperatura y la polaridad de las fases. Se observa que para la serie N-N'-Alquil-benzamidas, S, varía de forma continua con la longitud de cadena hidrocarbonada, este fenómeno, impide la predicción de índices de retención a partir de la expresión $I_p = S + 100 N$ en esta serie de benzamidas.

TABLA 29 (Continuación)

Benzamidas	SE-30			OV-3			OV-7		
	160º	180º	200º	160º	180º	200º	160º	180º	200º
N(1-4)-Dimetil-alquil benzamidas	334	344	352	410	422	428	464	478	48
N(1-5)-Dimetil-alquil benzamidas	330	337	350	404	412	422	449	453	47
N(1-Metil)-alquil benzamidas	384	393	404	466	476	485	513	532	54
N(2-Metil)-alquil benzamidas	436	447	459	522	533	542	582	591	60
N-N'-Metil-alquil benzamidas	386	398	414	459	470	480	520	535	54
N-N'-Etil-alquil benzamidas	325	336	348	397	410	424	460	471	47
N-Sec-alquil-benzamidas	401	412	421	477	489	497	538	548	56
N-N'-Disec alquil-benzamidas	184	194	206	244	258	267	291	302	31
N-Alil benzamidas	468	478	484	557	556	578	631	643	66
N-N'-Di Alil benzamidas	282	294	305	358	370	382	416	429	44
N-(2-Metil)-Alil benzamidas	446	456	465	535	544	556	604	613	62
N-N'-Bis(2-Metil-Alil)benzamidas	200	214	226	270	284	298	323	338	35
N-Benzil benzamida	545	560	577	668	682	698	759	765	78
N-(2-Metil)-benzil benzamida	530	546	563	645	664	684	734	747	76
N-(3-Metil)-benzil benzamida	537	551	565	654	670	686	742	755	77

TABLA 29 (Continuación)

Benzamida	SE-30			QV-3			OV-7		
	160°	180°	200°	160°	180°	200°	160°	180°	200°
N-N'-Etil-benzil-benzamida	358	373	390	458	472	490	522	537	563
N-N'-Iso propil-benzil-benzamida	293	310	326	392	406	424	451	475	496
N-Fenil benzamida	584	604	620	692	713	733	769	794	820
N-Ciclohexil benzamida	514	531	548	608	624	644	686	704	719
N-Cicloheptil benzamida	540	560	582	637	657	679	716	736	750
N-Pentametilen benzamida	476	498	519	572	592	612	637	661	687
N-Tetrametilen benzamida	548	567	585	647	670	686	729	741	758

TABLA 30

selectividades (s) para varias series homólogas de benzamidas y otras con sustituciones especiales en las fases OV-11, OV-17 y OV-25.

Benzamidas	OV-11			OV-17			OV-25		
	160g	180g	200g	160g	180g	200g	160g	180g	200g
N-Alquil-benzamidas	716+2	728+2,8	742+2,3	774+3,4	787+3,7	806+3,7	899+3,8	914+3,6	929
N-Iso-alkuil benzamida	672	686	698	730	740	754	854	866	87
N-[1-(n-1)-Dimetil]-alkuil benzamida	520+2	528+2	546+1	581+2,6	590+3,2	607+6	686+4	698+3,6	710
N-N'-Di-alkuil benzamida:									
N-N'-Diethyl benzamida	567	579	598	624	636	655	746	758	77
N-N'-Dipropil benzamida	501	511	531	556	567	585	670	684	69
N-N'-Dibutil benzamida	463	476	490	518	528	544	628	641	65
N-N'-Dipentil benzamida	425	439	456	484	496	514	592	598	61
N-N'-Dihexil benzamida	416	426	440	471	481	496	581	583	60
N-N'-Di-iso-alkuil benzamida:									
N-N'-Di-isopropil benzamida	408	417	432	454	466	484	562	577	59
N-N'-Di-isobutil benzamida	356	366	377	403	412	422	500	516	52
N-N'-Di-isoamil benzamida	338	349	360	387	397	404	480	494	50
N(1-2)Dimetil-alkuil benzamida	560	567	582	623	635	650	728	742	75
N(1-3)Dimetil-alkuil benzamida	522+0	530+3	546+1	577+2	585+3	601+8	683+1	696+0,5	710+1

TABLA 30 (Continuación)

Benzamidas	OV-11			OV-17			OV-23		
	160º	180º	200º	160º	180º	200º	160º	180º	200º
N-(1-4)Dimetil-alquil benzamida	531	543	555	585	595	616	692	703	718
N-(1-5)Dimetil-alquil benzamida	518	530	547	580	588	602	684	695	706
N-(1-Metil)alquil benzamida	595	606	616	650	659	671	758	769	802
N-(2-Metil)alquil benzamida	664	675	688	734	744	750	838	848	875
N-N'-Metil-alquil benzamida	596	612	625	654	663	674	771	785	804
N-N'-Etil-alquil benzamida	524	534	547	577	592	605	690	701	720
N-Sec-alquil-benzamida	610	623	632	661	672	692	781	791	805
N-N'-Di-Sec-alquil benzamida	353	367	376	394	405	426	499	508	523
N-Alil benzamida	711	723	739	775	782	802	894	914	930
N-N'-Di-alil benzamida	488	500	517	548	559	578	667	683	703
N-(2-Metil)alil benzamida	688	695	706	741	755	772	867	883	903
N-N'-Bis(2-Metil-alil)benzamida	393	407	423	446	460	480	562	577	597

TABLA 30(Continuación)

Benzamidas	OV-11			OV-17			OV-25		
	160g	180g	200g	160g	180g	200g	160g	180g	200g
N-Benzil benzamida	871	881	897	950	965	986	1120	1145	1172
N-(2-Metil)benzil benzamida	836	853	881	913	940	972	1102	1127	1158
N-(3-Metil)benzil benzamida	845	860	893	926	945	974	1105	1129	1163
N-N'-Etil-benzil benzamida	615	633	670	704	722	751	866	892	921
N-N'-Isopropil-benzil benzamida	547	566	599	621	641	671	792	818	846
N-Fenil benzamida	876	896	925	955	977	1005	1127	1152	1179
N-Ciclohexil benzamida	764	784	804	821	846	875	972	996	1019
N-Cicloheptil benzamida	800	823	846	857	887	922	1020	1048	1074
N-Pentametilen benzamida	732	751	775	790	817	848	946	974	999
N-Tetrametilen benzamida	824	842	863	887	909	936	1045	1072	1093

4.6 Dispersión de Índices, ΔI y estructura molecular.

ΔI representa las interacciones entre los grupos funcionales y la fase estacionaria. Este concepto fue introducido por Kováts (89) en uno de sus más fundamentales trabajos, es similar al parámetro S, discutido anteriormente exceptuando que en este caso, ΔI se refiere al mismo compuesto pero analizado sobre dos fases líquidas diferentes, siendo una de ellas no polar

$$\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$$

En una fase polar, los solutos emergen en relación con su punto de ebullición, mientras que en una fase no polar la retención depende de las interacciones entre los grupos funcionales del soluto y los de la fase. Por tanto el parámetro ΔI informará sobre esta interacción y es característico de su estructura molecular. Cada grupo funcional contribuye al valor total de ΔI con una magnitud constante que depende de la naturaleza de la función química, su posición e interacciones con otros grupos funcionales.

Kováts (89) y más recientemente Loewenguth (90) predicen ΔI para un determinado compuesto a partir de su fórmula estructural mediante la aditividad de los ΔI correspondientes a cada grupo funcional, ó a cada zona particular de la molécula. Comparando los ΔI obtenidos de esta forma para varias posibles estructuras y los ΔI calculados por la ecuación $\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$, es posible la identificación de un compuesto. En la práctica no se puede esperar la identidad de los ΔI experimentales y los ΔI calculados, considerando como satisfactorio la variación en unas pocas unidades de Índice.

El cálculo de ΔI no solo aporta información estructural sobre grupos funcionales, sino de su posición en la molécula, dado que la interacción entre distintos grupos funcionales depende de su situación en la estructura molecular.

El estudio de ΔI en aminas y benzamidas nos va a proporcionar una fuente de información acerca de las interacciones de grupos fenilos de las fases estacionarias (serie de polixilosanos (con tanto por ciento creciente en grupos fenilo), con los fenilo y otros grupos polares de los compuestos en estudio.

Asímismo se estudiarán las contribuciones al ΔI de distintos sustituyentes, su variación con la polaridad tanto de la fase estacionaria como la de los compuestos y su dependencia de la temperatura y de la longitud de cadena.

En las Figuras 18 y 19 están representados los ΔI en función del número de átomos de carbono para varias series homólogas de benzamidas. En la fase menos polar, OV-3, se observa que ΔI no depende prácticamente del número de átomos de carbono. En el resto de las fases, ΔI disminuye a medida que aumenta la longitud de cadena, hasta llegar a un valor constante a partir del tercer término en la serie N-Alquil-benzamidas de cadena lineal y del quinto término en la serie N-N'-Alquil-benzamidas simétricas.

En las Tablas 31 y 32 están reunidos los valores para ΔI a las distintas temperaturas de operación y en todas las fases, estos datos serán utilizados posteriormente para la predicción de índices.

TABLA 31

Dispersión de índices (ΔI) para varias series homólogas de benzamidas y para otras con sustituciones especiales a 160°, 180° y 200°C en las fases OV-3, OV-7 y OV-11.

Benzamida	OV-3			OV-7			OV-11		
	160°	180°	200°	160°	180°	200°	160°	180°	200°
N-Alquil benzamida	85+1,6	88+1,1	86+3	143+2,2	150+1,3	156+0,8	231+1,5	231+0,7	236+0,9
N-N'-Di-alquil benzamida	67+0,4	70+1,2	70+1,1	113+3	114+5	118+3	174+6	178+5	185+5
N-Iso-alquil benzamida	86	78	78	150	156	147	226	229	228
N-N'-Di-iso-alquil benzamida	62+3	60+2,5	62+1,5	104+0	106+2,5	107+2	170+1,5	168+0,5	170+0,9
N ^H [1-(n-1)Dimetil]alquil benzamida	75+0,9	77+1,7	76+2,8	124+4,5	125+5	130+3	194+4	197+3	200+2
N(1-2)Dimetil-alquil benzamida	76	77	77	129	128	131	202	199	205
N(1-3)Dimetil-alquil benzamida	73+1	76+3	74+4	126+2,5	126+1,5	129+2	197+1	196+5	200+0,9
N(1-4)Dimetil-alquil benzamida	76	78	76	130	134	134	197	199	203
N(1-5)Dimetil-alquil benzamida	74	75	72	119	116	126	188	193	197
N(1-Metil)alquil benzamida	82	81	81	129	139	142	211	213	212
N(2-Metil)alquil benzamida	86	83	83	146	144	149	228	228	229
N-N'-Metil-alquil benzamida	73	72	66	134	137	129	210	214	211
N-N'-Etil-alquil benzamida	72	74	76	135	135	129	199	198	199

TABLA 31 (Continuación)

Benzamida	OV-3			OV-7			OV-11		
	160º	180º	200º	160º	180º	200º	160º	180º	200º
N-Sec-alkuil benzamida	76	77	76	137	136	135	209	211	211
N-N'-Di-Sec-alkuil benzamida	60	64	61	107	108	108	169	173	170
N-Alil benzamida	89	88	94	163	165	182	243	245	255
N-N'-Di-alil benzamida	76	76	77	134	135	137	206	206	212
N-(2-Metil)alil benzamida	89	88	91	158	157	157	242	239	241
N-N'-Bis(2-Metil-alil)benzamida	70	70	72	123	124	126	193	193	197
N-Fenil-benzamida	108	109	113	185	190	200	292	292	305
N-Benzil benzamida	123	122	121	214	205	206	326	321	320
N(2-Metil)benzil benzamida	115	118	121	204	201	205	306	307	318
N(3-Metil)benzil benzamida	117	119	121	205	204	209	308	309	328
N-N'-Etil-benzil benzamida	100	99	100	164	164	173	257	263	280
N-N'-Isopropil-benzil benzamida	99	96	98	158	165	170	254	256	273
N-Ciclo benzamidas	96+1,5	95+2	96+0,5	174+2	174+1,5	167+1,5	255+7	258+7	260+4
N-Pentametilen benzamida	96	94	94	161	163	168	256	253	256
N-Tetrametilen benzamida	99	103	101	181	174	173	276	275	278

*n, en la serie N-[1-(n-1)]-Dimetil-alkuil benzamidas, representa el número de átomos de carbono de la cadena lineal principal.

TABLA 32

Dispersión de índices (ΔI) para varias series homólogas de benzamidas y para otras con sustituciones especiales a 160°, 180° y 200°C en las fases OV-17 y OV-25.

Benzamida	OV-17			OV-25		
	160°	180°	200°	160°	180°	200°
N-Alquil benzamida	289+2, 3	290+1, 3	301+1, 1	414+2, 7	417+1, 5	424+1, 1
N-N'-Di-alquil benzamida	231+5	232+5	240+4	340+5	338	346+6
N-Iso-alquil benzamida	284	283	284	408	409	408
N-N'-Di-iso-alquil benzamida	218+0, 5	216+1, 5	214+0	312+2, 5	314+0, 5	318+1, 5
N-[1-(n-1)-Dimetil]-alquil benzamida	251+1, 2	252+0, 9	260+5	356+1, 6	359+0, 8	361+4
N(1-2)Dimetil-alquil benzamida	265	267	269	370	374	376
N(1-3)Dimetil-alquil benzamida	252+1	253+0	256+8	358+2	361+1	364+4
N(1-4)Dimetil-alquil benzamida	251	251	264	358	359	366
N(1-5)Dimetil-alquil benzamida	250	251	252	354	358	356
N(1-Metil)alquil benzamida	266	266	267	374	376	398
N(2-Metil)alquil benzamida	298	297	291	402	401	416
N-N'-Metil-alquil benzamida	268	265	260	385	387	390
N-N'-Etil-alquil benzamida	252	256	257	365	365	372

TABLA 32 (Continuación)

Benzamida	OV-17			OV-25		
	160°	180°	200°	160°	180°	200°
N-Sec-alkil benzamidas	260	260	271	380	379	384
N-N'-Di-sec-alkil benzamida	210	211	220	315	314	317
N-Alil benzamida	307	304	318	426	436	446
N-N'-Di-alil benzamida	266	265	273	385	389	398
N-(2-Metil)alil benzamida	295	299	307	385	389	398
N-N'-Bis(2-Metil-alil)benzamida	246	246	254	362	363	371
N-Fenil benzamida	371	373	385	543	548	559
N-Benzil benzamida	405	405	409	575	585	595
N(2-Metil)benzil benzamida	383	394	409	572	581	595
N(3-Metil)benzil benzamida	389	394	409	568	578	598
N-N'-Etil-benzil benzamida	346	349	361	508	519	531
N-N'-Iso-propil benzamida	328	331	345	499	508	520
N-Ciclo+benzamidas	312+5	321+6	334+6	480	488	492
N-Pentametilen benzamida	314	319	329	470	476	480
N-Tetrametilen benzamida	339	342	351	497	505	508

Se ha citado anteriormente, que el parámetro ΔI , cumple la regla de aditividad, pudiéndose calcular, a partir de la estructura de un compuesto determinado, mediante los ΔI parciales, correspondientes a cada grupo funcional ó a cada zona particular de la molécula, en las Tablas 33 y 34, se encuentran las contribuciones al ΔI debidas a la adición de grupos alquílicos, ramificación de cadenas hidrocarbonadas, doble enlace y sustituciones especiales, a partir de las cuales se puede proceder al cálculo de ΔI .

Dos ejemplos para la fase OV-11

N-(2-Metil)-alil benzamida:

$$\begin{array}{l} \Delta I = \Delta I(=) + \Delta I(2\text{-Metil}) + \Delta I(\text{N-Propil-benzamida}) \\ \Delta I = 16 + 7 + 233 = 256 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \Delta I_{\text{exp.}} \\ 241 \end{array} \right.$$

N-(3-Metil)-benzil benzamida

$$\begin{array}{l} \Delta I = \Delta I(\text{O}) + \Delta I(-\text{CH}_2-) + \Delta I(3\text{-Metil}) + \Delta I(\text{N-Hexil benzamida}) \\ \Delta I = 64 + 26 + 7 + 233 = 330 \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \Delta I_{\text{exp}} \\ 315 \end{array} \right.$$

TABLA 33

Contribución de radicales alquilo (R') a la dispersión de índices (ΔI). $\Delta(\Delta I)$ en función de R-NH-CO-C₆H₅.

R'	R-NH-CO-C ₆ H ₅	$\Delta(\Delta I)$				
		OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
1-Metil	N-Etil benzamida	14	25	22	40	49
2-Metil		3	13	7	8	13
N-Etil		12	27	31	38	48
1-Metil	N-Propil benzamida	8	12	22	30	38
3-Metil		-2	-1	-2	-1	-1
N-Propil		14	24	39	46	57
1-Metil	N-Butil benzamida	5	12	22	29	37
2-Metil		2	3	6	6	14
3-Metil		3	-2	6	11	12
4-Metil		1	-1	1	1	1
1-2 Dimetil		9	20	32	28	47
1-3 Dimetil		9	23	38	38	61
N-Metil		16	16	22	31	33
N-Etil		12	16	35	40	53
N-Butil		17	28	46	54	68
1-3 Dimetil	N-Pentil benzamida	14	20	33	44	56
1-4 Dimetil		8	17	33	39	58
5-Metil		-2	-1	1	3	3
N-Pentil		15	38	59	62	82

TABLA 33 (Continuación)

R'	R-NH-CO-C ₆ H ₅	$\Delta(\Delta F)$				
		QV-3	QV-7	QV-11	QV-17	QV-25
1-5 Dimetil	N-Hexil benzamida	13	31	39	40	60
	N-Hexil	19	39	56	61	81
2-Metil	N-Alil benzamida	1	3	7	10	45
	N-Alil	14	35	40	42	45
	Bis(2-Metil) N-N'-Di-alil benzamida	5	11	14	19	26
2-Metil	N-Benzil benzamida	4	5	12	11	2
3-Metil		3	2	7	9	4
N-Etil		22	41	55	54	66
N-Isopropil		24	44	61	71	76

R' = Radical alquílico ó alílico en posición $\text{R}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ ó $\text{R}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$.

TABLA 34

Contribución a la dispersión de índices (ΔI), por sustituciones especiales, doble enlace y ramificación de cadena.

Benzamida	$\Delta(\Delta I)$				
	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
N-Propil-benzamida-					
N-Alil benzamida	-6	-22	-16	-16	-17
N-N'-Dipropil-benzamida-					
N-N'-Di-alil benzamida	-6	-11	-15	-20	-29
N-Alquil-benzamida-					
N-N'-Di-alkil benzamida	17	35	54	59	77
N-Alquil-benzamida-					
N-Iso-alkil benzamida	5	-1	5	9	10
N-N'-Di-alkil-benzamida-					
N-N'-Di-iso-alkil benzamida	8	9	10	18	26
N-Alquil-benzamida-					
N-Ciclo benzamida	-10	-22	-25	-29	-69
N-Tetrametilen-benzamida-					
N-Butil benzamida	15	27	42	49	83
N-Pentametilen-benzamida-					
N-Amil benzamida	10	14	22	27	56
N-Fenil-benzamida-					
N-Hexil benzamida	23	41	64	85	134
N-Benzil-benzamida-					
N-Heptil benzamida	34	56	89	114	169
N-Pentametilen-benzamida-					
N-Tetrametilen benzamida	-6	-12	-21	-23	-28
N-Benzil-benzamida-					
N-Fenil benzamida	12	16	26	30	35

4.7 Predicción de Índices de retención, a partir de correlaciones entre diferentes parámetros cromatográficos.

Establecer una teoría coherente que permita predecir los parámetros de retención, tomando como base la estructura molecular, es un campo de la cromatografía de gases de gran interés, en el que han trabajado diversos investigadores y que en la actualidad es uno de los más interesantes problemas de investigación.

Las reglas de Kováts fué el primer intento en la predicción de Índices de retención, la desviación de las mismas en el problema en estudio sirven de información a la hora de establecer un esquema de predicción de datos de retención, posteriormente se ha tratado el tema desde distintos puntos de vista. Shomburg (91) aborda la predicción de índices partiendo del concepto de "factor homomórfico" en olefinas. Ladon (92) relacionando retenciones entre dos fases, Soják, Krupcik y Jának (93) mediante la relación entre el punto de ebullición y los datos de retención. Papazova y Dimov (94,95) relacionan presión de vapor, volumen molecular, estructura molecular y datos de retención con el fin de predecir Índices en olefinas, obteniendo una ecuación para el cálculo de I a distintas temperaturas, midiendo adicionalmente la variación de la presión de vapor con la temperatura, demostrando que el uso de los parámetros cromatográficos para el cálculo de magnitudes físico-químicas de los solutos, puede llegar a tener incluso mayor éxito que los propios métodos físico-químicos.

En otro trabajo Papazova y Dimov (96), proponen para la predicción de índices en isoalcanos la ecuación:

$$I^{\text{teórico}} = P.C.I + S N$$

El primer término conecta la retención a distintas temperaturas con la presión de vapor y el volumen molecular del soluto. El segundo término ($S N =$ Structural number) expresa el cambio en la entropía de un compuesto en disolución en una fase no polar.

Shelden, West y Randall (97) proponen un método simple para predecir I en 70 derivados del benceno sobre un amplio número de fases de distinta polaridad, con el fin de aumentar la versatilidad del método propuesto por Cook y Ranshel (98). La predicción de índices la realizan combinando las ecuaciones:

$$a) \quad I_{x(\text{calc})}^{\text{fase estacionaria}} = I_{\text{benceno}}^{\text{fase estacionaria}} + \delta I_{x(\text{calc})}^{\text{fase estacionaria}}$$

(Índice de un derivado)

El término $\delta I_{x(\text{calc})}^{\text{fase estacionaria}}$ se calcula:

$$b) \quad \delta I_{x(\text{calc})}^{\text{fase estacionaria}} = \delta I_o + S(P)$$

↓
Contribuciones al I
de cada uno de los
sustituyentes

↓
Polaridad de la fase, se obtiene sumando las constantes de McReynolds.

La ecuación de esta recta, se obtiene representando $\delta I_{x(\text{calc})}$ en función de P , la pendiente S , describe la sensibilidad de cada constituyente a incrementarse con la polaridad de la fase estacionaria cuando esta es positiva y lo contrario si S es negativa.

La ecuación b) sirve para predecir índices en cualquier fase estacionaria con solo sustituir los valores de P.

Otra manera totalmente empírica, pero de gran utilidad práctica a la hora de calcular I, es a partir de los datos de selectividad, basándose en la definición dada por Rohrsneider (84) y discutida por Gascó (99), se calculan las selectividades de fases estacionarias de distinta polaridad frente a una serie homóloga. Los I se calculan a partir de sus selectividades y el número de carbonos de cada compuesto. Este método es aplicado por Pías y Gascó (100) para la predicción de Índices en alcoholes y benzoatos.

Figgins y Risby (46), con un método más sofisticado predicen índices para varios solutos mediante magnitudes termodinámicas tales como: ΔH_s^m y ΔS_s^m .

Korol (101), utilizando igualmente magnitudes termodinámicas, calcula los I midiendo la diferencia entre los calores molares relativos de disolución en fase polar y no polar.

Las más recientes perspectivas en la predicción de índices, son los apoyados por el uso de computadores. Laub y Purnell (102) proponen un programa de cálculo que permite la predicción del comportamiento de la retención y por tanto la separación de compuestos en mezclas complejas. Firpo y Gassiot (103) predicen índices con un error $< 1\%$ utilizando un minicomputador, introduciendo la innovación de poder predecir la densidad de la distribución de carga y la energía de insaturación.

Jackes R., Chretien y Dubois (104), demuestran el potencial de la predicción, la minimización del número de parámetros y del número de datos y la precisión de los cálculos

conseguido mediante el uso de computadores. Los parámetros utilizados son los I , ΔI y el factor isotopológico τI , obteniendo información topológica de las correlaciones entre I , de acuerdo con los principios del sistema topológico DARC (Descripción, Adquisición, Retrieval y Concepción).

A lo largo de la literatura la magnitud más generalizada y quizás la más útil para la predicción de los índices de retención es ΔI . Conociendo ΔI para una serie homóloga, es fácil predecir índices utilizando la relación:

$$I_p = I_n + \Delta I$$

En la Tabla 35, se comparan índices experimentales de aminas y benzamidas, obtenidos en las condiciones cromatográficas expuestas en las Tablas 9 y 10 con los valores teóricos calculados con la relación antes expuesta: $I_p = I_n + \Delta I$. Para su cálculo se han utilizado los valores de ΔI en Tablas 31 y 32.

La diferencia entre los I , experimentales y teóricos es del orden de los errores obtenidos experimentalmente, la desviación típica (σ) es algo mayor en los $I_{\text{teóricos}}$ que en los experimentales.

Como ya se ha comentado anteriormente, también es posible la predicción de índices mediante la selectividad de las fases estacionarias, haciendo uso de la relación

$$I = S + 100 N$$

TABLA 35

Indices de retención experimentales y teóricos de aminas y benzamidas a distintas temperaturas en las fases seleccionadas. Según la expresión $I_p = I_n + \Delta I$.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I_{exp}	σ	I_{cal}	σ
OV-25	160°	N-Hexil benzamida	2194	0	2198	2,7
		N-Pentil benzamida	2098	1,6	2098	2,7
		N-N'-Di-hexil benzamida	2481	3	2484	5
		N-N'-Di-isobutil benzamida	2000	0,2	1997	2,5
		N-(1-3)Dimetil-butil benzamida	1982	0,4	1982	1,6
		N-(1-4)Dimetil-pentil benzamida	2092	0,9	2090	1,6
OV-17	180°	N-Butil benzamida	1889	1,7	1887	1,3
		N-Propil benzamida	1791	0,3	1792	1,3
		N-N'-Di-isopentil benzamida	2097	0,5	2096	1,5
		N-N'-Di-pentil benzamida	2196	0,3	2199	5
		N-(1-5)Dimetil-hexil benzamida	2088	2,9	2089	0,9
OV-11	200°	N-(1-2)Dimetil-butil benzamida	1886	1,4	1886	-
		N-Hexil benzamida	2039	0,7	2038	0,5
		N-(1-3)Dimetil-butil benzamida	1845	0,9	1845	0,5
		N-(1-3)Dimetil-pentil benzamida	1947	0,2	1946	0,5
OV-7	160°	N-Pentil benzamida	1828	3,1	1827	2,2
		N-Butil benzamida	1727	3,3	1728	2,2
		N-N'-Di-isobutil benzamida	1789	1,7	1789	0
		N-Ciclohexil benzamida	1986	0,9	1988	2
		N-Metil benzamida	1458	0,6	1461	1,1
OV-3	180°	N-N'-Di-etil benzamida	1548	2,4	1543	1,2
		N-Ciclohexil benzamida	1924	0,9	1926	2
		N-Cicloheptil benzamida	2057	0,3	2055	2

TABLA 35 (Continuación)

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I _{exp}	σ	I _{cal}	σ
OV-3	160°	Pentil amina	738	2,0	740	2,8
		Hexil amina	849	0,1	847	2,8
		Butil amina	630	2,4	630	0,7
		Propil amina	556	3,5	556	0,7
		N-Metil benzamida	1450	2,0	1449	1,6
		N-Etil benzamida	1483	1,7	1483	1,6
		N-Propil benzamida	1571	1,6	1573	1,6
		N-N'-Dipropil benzamida	1680	1,7	1679	0,4
		N-N'-Di-butil benzamida	1847	1,0	1847	0,4
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1700	0	1701	0,9
OV-25	160°	N-(1-4)Dimetil pentil benzamida	1810	1,8	1809	0,9
		Butil amina	745	0,3	742	3,1
		Pentil amina	836	0,8	839	3,1
		Hexil amina	945	1,2	946	3,1
		N-Propil benzamida	1904	0,8	1902	2,7
		N-Butil benzamida	2002	0,9	1999	2,7
		N-Amil benzamida	2098	0,6	2098	2,7
		N-Hexil benzamida	2194	0,0	2198	2,7
		N-N'-Dibutil benzamida	2128	0,8	2120	5,0
		N-N'-Dipentil benzamida	2292	2,2	2297	5,0
OV-7	180°	N-N'-Di-hexil benzamida	2481	3,0	2484	5,0
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1982	0,4	1982	1,6
		N-(1-4)Dimetil pentil benzamida	2092	0,9	2090	1,6
		N-Propil benzamida	1650	2,9	1652	1,3
		N-Butil benzamida	1748	1,6	1747	1,3
		N-Pentil benzamida	1846	1,6	1845	1,3
		N-Hexil benzamida	1945	1,5	1944	1,3
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1759	0,5	1761	1,5
		N-(1-3)Dimetil pentil benzamida	1869	1,3	1860	1,5

TABLA 35 (Continuación)

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I _{exp}	σ	I _{cal}	σ
OV-3	200°	N-Etil benzamida	1503	1,7	1502	3,0
		N-Propil benzamida	1591	0,6	1591	3,0
		N-Butil benzamida	1690	2,8	1692	3,0
		N-Hexil benzamida	1890	0,0	1888	3,0
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1724	1,4	1721	2,8
		N-(1-5)Dimetil hexil benzamida	1922	0,3	1926	2,8
		N-Ciclohexil benzamida	1944	1,8	1944	0,5
		N-Cicloheptil benzamida	2079	1,5	2078	0,5
OV-11	160°	N-Etil benzamida	1636	0,4	1629	1,5
		N-Propil benzamida	1718	0,2	1719	1,5
		N-Butil benzamida	1818	0,5	1816	1,5
		N-Hexil benzamida	2013	0,1	2015	1,5
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1822	1,6	1823	1,0
		N-(1-3)Dimetil pentil benzamida	1922	0,8	1921	1,0
		N-(1-5)Dimetil hexil benzamida	2018	1,1	2024	4,0
		N-Ciclohexil benzamida	2064	0,6	2069	7,0
OV-17	160°	N-Propil benzamida	1778	2,5	1777	2,3
		N-Butil benzamida	1876	0,7	1874	2,3
		N-Pentil benzamida	1973	1,7	1973	2,3
		N-Hexil benzamida	2069	1,3	2073	2,3
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1879	0,3	1878	1,0
		N-(1-3)Dimetil pentil benzamida	1975	3,6	1976	1,0
		N-(1-4)Dimetil pentil benzamida	1985	0,8	1985	1,2
		N-(1-5)Dimetil hexil benzamida	2080	2,6	2081	1,2
		N-Ciclohexil benzamida	2121	1,8	2126	5,0
		N-Cicloheptil benzamida	2257	1,7	2252	5,0

En la Tabla 36 se comparan Indices de retención, calculados experimentalmente, de aminos y benzamidas, con los obtenidos con la relación $I = S + 100N$. Los valores S se encuentran en Tablas 29 y 30.

La coincidencia entre I experimentales e I teóricos es mayor, cuando se utiliza los ΔI para su cálculo, que cuando se usan los valores de S, las σ son mayores en este último caso, en muchas ocasiones esta mayor dispersión en los resultados quedará compensada por la simplicidad del método $I = S + 100 N$.

A la vista de los resultados, podemos proceder al cálculo de I, para compuestos que no se encuentran en las tablas generales, en la Tabla 37, se han recogido una serie de I, en diferentes fases y temperaturas para compuestos que no poseíamos como patrones en el laboratorio.

TABLA 36

Indices de retención experimentales y teóricos de aminas y benzamidas a distintas temperaturas en las fases seleccionadas, según la expresión $I = S + 100 n$.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I _{exp}	σ	I _{cal}	σ
OV-25	160°	N-Hexil benzamida	2194	0	2199	3,8
		N-Pentil benzamida	2098	1,6	2099	3,8
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1982	0,4	1983	1,0
		N-(1-4)Dimetil pentil benzamida	2092	0,9	2086	4,0
OV-17	180°	N-Butil benzamida	1889	1,7	1887	3,0
		N-Propil benzamida	1791	0,3	1787	3
		N-(1-5)Dimetil hexil benzamida	2088	2,9	2090	3,2
OV-11	200°	N-(1-2)Dimetil butil benzamida	1886	1,4	1882	--
		N-Hexil benzamida	2039	0,7	2042	2,3
		N-(1-3)Dimetil butil benzamida	1845	0,9	1846	1,0
		N-(1-3)Dimetil pentil benzamida	1947	0,2	1846	1,0
OV-7	160°	N-Pentil benzamida	1828	3,1	1828	1,1
		N-Butil benzamida	1727	3,3	1728	1,1
		N-(1-5)Dimetil hexil benzamida	1949	2,1	1950	0,7
		N-(1-3)Dimetil pentil benzamida	1853	0,7	1852	1,50
OV-3	180°	N-(1-5)Dimetil hexil benzamida	1912	2,2	1910	3,5
		N-(1-3)Dimetil pentil benzamida	1806	0,3	1809	4,0

TABLA 37

Predicción de índices de retención para algunos compuestos no disponibles en el laboratorio como patrones.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I _{teórico}	σ'
OV-3	180°	N-Heptil benzamida	1985	2,6
		N-Octil benzamida	2085	2,6
		N-(1-6)Dimetil-heptil benzamida	2010	3,5
		N-(1-7)Dimetil-octil benzamida	2110	3,5
		N-(1-3)Dimetil-hexil benzamida	1909	4,0
		N-(1-3)Dimetil heptil benzamida	2009	4,0
OV-7	200°	N-Nonil benzamida	2261	2,8
		N-Decil benzamida	2361	2,8
		N-(1-6)Dimetil heptil benzamida	2076	0,0
		N-(1-7)Dimetil octil benzamida	2176	0,0
		N-(1-3)Dimetil hexil benzamida	1974	1,5
		N-(1-3)Dimetil heptil benzamida	2074	1,5
OV-11	160°	N-Heptil benzamida	2116	2,0
		N-Octil benzamida	2216	2,0
		N-Nonil benzamida	2316	2,0
		N-Decil benzamida	2416	2,0
		N-(1-3)Dimetil octil benzamida	2222	0,0
OV-25	180°	N-Heptil benzamida	2314	3,6
		N-Octil benzamida	2414	3,6
		N-Nonil benzamida	2514	3,6
		N-Decil benzamida	2614	3,6
		N-(1-3)Dimetil-octil benzamida	2396	0,5
		N-(1-6)Dimetil-heptil benzamida	2298	3,6
		N-(1-7)Dimetil-octil benzamida	2398	3,6

5. SEPARACION DE 2-4 DINITROFENIL-
TIOETERES (2-4 DNFT) Y 2-4 DINIT
TROFENILSULFONAS (2-4 DNFS).

5. SEPARACION DE 2-4 DINITROFENILTIOETERES (2-4 DNFT) Y 2-4 DINITROFENILSULFONAS (2-4 DNFS).

La separación cromatográfica de mercaptanos presenta las mismas características que las aminas, ya citadas anteriormente, resultando un problema su separación e identificación en mezclas complejas, dado su gran volatilidad y la necesidad de recurrir a un fraccionamiento previo cuando los mercaptanos se encuentran acompañados de otros productos volátiles, siendo generalmente imprescindible un proceso de preconcentración, ésta última se puede llevar a cabo utilizando reactivos de grupo, adecuados y selectivos para la separación de mercaptanos. El procedimiento más utilizado es el de formación de sales con metales pesados y posterior liberación del mercaptano para su identificación cromatográfica. Golovnya y Arsenyev (128) tratan la formación de mercaptidas con diversas sales de metales pesados $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Hg(CN)_2$, $Hg Cl_2$ y NO_3Ag , para la determinación de mercaptanos en aromas de carne y alimentos cocinados, mediante cromatografía de gases, previa liberación del mercaptano a partir de la mercaptida correspondiente. Una desventaja del método es la formación de sulfuros y disulfuros, en el transcurso de la precipitación de los derivados con metales pesados y su posterior descomposición con ácidos minerales.

Otros autores han determinado mercaptanos en mezclas gaseosas, sin recurrir a la formación de derivados, Pearson (129) en gas natural, separa trazas de mercaptanos en columna de aceite de silicona QF-1, y los identifica con detector fotométrico de llama. Garbuzov y Golovnya (130) estudian la analogía en el comportamiento cromatográfico de

los compuestos que contienen S y O, y la posibilidad de utilizar esta analogía con fines identificativos en fracciones de petróleo. Estos autores tratan de identificar los compuestos con azufre, a partir de los datos de retención de los mismos compuestos en los que el azufre se ha cambiado por oxígeno, demostrando que existe una correlación líneal entre los datos de retención de mercaptanos y alcoholes y que por tanto a partir de éstos últimos se pueden identificar mercaptanos.

Otra manera de abordar el estudio de la separación e identificación de mercaptanos es mediante la formación de derivados con un reactivo que bloquee el grupo -SH. Gascó y Barrera (131) estudian las propiedades cromatográficas de los derivados 2-4 DNF-Alquil tioéteres y 2-4 DNF-Alquil sulfonas de varios mercaptanos para su determinación en aromas de alimentos, Korolczuk, Daniewski y Mielniczuk (132) separan cromatográficamente mercaptanos mediante la formación de 2-4 y 2-5 DNF-Alquil tioéteres, y tioalquil benzoatos.

En la presente memoria se han seleccionado como derivados las 2-4 Dinitro-fenil-tioéteres y las 2-4-Dinitro-fenil-sulfonas, de fácil preparación y gran estabilidad térmica, consiguiendo una satisfactoria separación cromatográfica permitiendo establecer correlaciones entre datos de retención y estructura molecular de los compuestos de origen, que tiene una aplicación inmediata al análisis cualitativo de mercaptanos en todo tipo de muestras.

5.1 Optimización de columnas cromatográficas para la separación de 2-4 DNFT y 2-4 DNFS.

Se han empleado columnas de 1 metro de longitud, de acero inoxidable de 2 mm (d_i) y 5% de impregnación de las fases líquidas SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25 sobre Chromosorb G (a.w. y DMCS).

Los cromatogramas se han realizado a tres temperaturas diferentes 200°-220° y 240°C, con el fin de estudiar la variación de los I de Kováts con la temperatura ($\delta I/dT$) y favorecer los fines identificativos.

En cuanto a la elección de las condiciones óptimas cromatográficas, se ha seguido el mismo criterio que para la separación de las N-Alquil y N-Aril benzamidas, por un lado sacar el mayor número de derivados en un cromatograma en un tiempo razonable, por otro, seleccionar las temperaturas de tal manera que a la temperatura más baja (200°C) y haciendo críticas el resto de las condiciones (flujo, de gas portador, velocidad de carta, etc) sea factible obtener en las mismas columnas, la separación de una serie de mercaptanos libres con objeto de establecer correlaciones entre datos de retención y propiedades estructurales de éstos con sus respectivos derivados.

5.2 Acondicionamiento y desactivación de las columnas.

Las columnas preparadas, previamente a su utilización para la separación cromatográfica, se han acondicionado durante 5 horas a 260°C y 50 ml/min de gas portador.

La desactivación de las columnas se ha llevado a cabo inyectando solución saturada de los mismos compuestos a separar.

En las Tablas 35, 36, 37, y 38 se encuentran recogidos valores de eficiencia (n) y resolución (R_s) para 2-4 DNFT y 2-4 DNFS en las fases seleccionadas y se puede observar su variación con la temperatura.

La eficiencia (n), es mayor para las 2-4 DNFT que para las 2-4 DNFS, disminuyendo en ambos casos al aumentar la temperatura.

La resolución (R_s) es prácticamente igual para ambos tipos de compuestos, disminuyendo al incrementar la temperatura. La pérdida de eficiencia y resolución, causada por la elevación de la temperatura de columna, se compensa con la reducción de los t_R de los 2-4 DNFT y 2-4 DNFS en los cromatogramas.

En las Tablas 39 y 40 se observa la reproducibilidad con el tiempo y entre columnas diferentes con la misma fase, para la serie homóloga de 2-4 DNF-alquil-sulfonas en la fase OV-25. La reproducibilidad de la fase estacionaria, en el caso de columnas diferentes es menor, sobre todo en los primeros términos de la serie, que se encuentran afectados de mayor error en el cálculo de I .

TABLA 35

Eficiencia (n) para varios 2-4 Dinitrofeniltioéteres en las fases SE-30, OV-3, y OV-25 a 200°, 220°, 240° y 240°C.

	SE-30			OV-3			OV-25		
	200°	220°	240°	200°	220°	240°	200°	220°	240°
2-4 DNF Butil-tioéter	843	784	745	984	744	696	672	611	643
2-4 DNF Amil-tioéter	1011	848	948	910	770	626	822	627	605

TABLA 36

Eficiencia (n) para varios 2-4 Dinitrofenilsulfonas en las fases SE-30, OV-3 y OV-25 a 200°, 220° y 240°C.

	SE-30			OV-3			OV-25		
	200°	220°	240°	200°	220°	240°	200°	220°	240°
2-4 DNF-Metil sulfona	715	836	517	786	633	544	546	713	1147
2-4 DNF-Etil sulfona	652	674	538	922	650	564	507	448	836
2-4 DNF-Propil sulfona	601	771	622	884	779	611	500	420	540
2-4 DNF-Butil sulfona	638	876	933	846	922	438	585	512	631
2-4 DNF-Amil sulfona	804	915	1123	828	600	559	607	463	857

TABLA 37

Resolución (R_g) para varios pares de 2-4 Dinitrofenil-tioéteres en columnas de SE-30, OV-3 y OV-25.

	SE-30			OV-3			OV-35		
	200º	220º	240º	200º	220º	240º	200º	220º	240º
2-4 DNF-Amil-tioéter-									
2-4 DNF-Butil-tioéter	2,1	2,1	1,9	2,6	2,2	1,8	2,1	1,7	1,7
2-4 DNF-Butil-tioéter-									
2-4 DNF-Propil-tioéter	2,2	2,0	1,7	2,5	1,9	1,6	1,5	1,4	1,4

TABLA 38

Resolución (R_s) para varios pares de 2-4 Dinitrofenil-sulfonas en columnas de SE-30, OV-3 y OV-25.

	SE-30			OV-3			OV-25		
	200º	220º	240º	200º	220º	240º	200º	220º	240º
2-4 DNF-Amil-sulfona-									
2-4 DNF-Butil-sulfona	2,2	2,2	2,1	2,4	2,0	1,5	1,7	1,4	1,5
2,4 DNF-Butil-sulfona-									
2-4 DNF-Propil-sulfona	1,9	2,0	1,7	2,3	2,0	1,3	1,5	1,2	1,2
2-4 DNF-Propil-sulfona-									
2-4 DNF-Etil-sulfona	1,5	1,5	1,2	1,8	1,5	1,1	1,5	1,1	0,6
2,4 DNF-Etil-sulfona-									
2,4 DNF-Metil-sulfona	1,5	1,5	1,2	1,7	1,3	1,0	1,0	0,9	1,0

TABLA 39

Reproducibilidad de I, en función del tiempo para columna de OV-25 a 200°C.

Compuesto	I	I
	0 meses	9 meses
2-4 DNF-metil-sulfona	2580 \pm 0,5	2580 \pm 3,05
2-4 DNF-etil-sulfona	2626 \pm 0,6	2625 \pm 0,9
2-4 DNF-propil-sulfona	2665 \pm 0,6	2664 \pm 0,9
2-4 DNF-butil-sulfona	2736 \pm 0,6	2734 \pm 0,9
2,4 DNF-amil-sulfona	2818 \pm 0,8	2816 \pm 0,7

TABLA 40

Reproducibilidad de I entre columnas, para la fase OV-25 a 200°C.

Compuesto	I(columna a)	I(columna b)
2-4 DNF-metil-sulfona	2580 \pm 0,5	2573 \pm 2,0
2-4 DNF-etil-sulfona	2626 \pm 0,6	2620 \pm 0,9
2-4 DNF-propil-sulfona	2665 \pm 0,6	2665 \pm 1,5
2-4 DNF-butil-sulfona	2736 \pm 0,6	2730 \pm 3,5
2-4 DNF-amil-sulfona	2818 \pm 0,8	2816 \pm 0,6

5.3 Condiciones seleccionadas para la separación de 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas.

Se han separado 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas a 200°, 220° y 240°C en las fases SE-30, OV-3, OV-7, OV-11 OV-17 , OV-25 y mercaptanos a 200° en SE-30 y OV-3.

En las Figuras 20 y 21 se representan cromatogramas de estos compuestos separados con las condiciones cromatográficas seleccionadas, éstas se pueden ver en Tablas 41 y 42, en la primera se recogen las condiciones para mercaptanos, en la segunda las correspondientes a la separación de 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas.

5.4 Indices de Kováts para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas.

En las Tablas 43 a 54, se encuentran reflejados los I de Kováts de 2-4 DNFT y 2-4 DNFS respectivamente, van acompañados de otros parámetros tales como S(selectividad), dispersión de índices (ΔI) y $\delta I/dT$.

Los I de Kováts se han calculado sobre cromatogramas obtenidos con las condiciones cromatográficas recogidas en la Tabla 42, inyectando simultáneamente los compuestos a separar con las adecuadas parafinas de referencia.

En la Tabla 55, están los I de Kováts, S, e ΔI de mercaptanos en las fases SE-30 y OV-3 a 200°C, según las condiciones cromatográficas presentadas en la Tabla 41.

TABLA 41

Condiciones cromatográficas para mercaptanos

Equipo: Cromajen -103-.

Detector: Ionización de llama.

Columnas: Acero inoxidable, 1 metro de longitud, 3,2 mm (d_e)
y 2 mm (d_i).

Soporte sólido: Chromosorb G HP a.w. DMCS 80-100 mallas,
5% de impregnación de fase líquida.

Fase estacionaria: SE-30, OV-3.

Desactivación: Presaturación de la columna con los compues-
tos a separar.

Temperatura de columna: 200°C.

Cámara de inyección: 160°C.

Temperatura detector: 160°C.

Flujo gas portador (argon): 3 ml/min.

Flujo hidrógeno: 50 ml/min.

Flujo aire: 400 ml/min.

Velocidad de carta: 2 cm/min.

Tamaño muestra: 50-250 μ l

Muestreo: Método vapor en equilibrio. HS (head space).

TABLA 42

Condiciones cromatográficas para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas.

Equipo: Cromajen -103-.

Detector: Ionización de llama.

Columnas: Acero inoxidable, 1 metro longitud, 3,2 mm (d_e)
y 2 mm (d_i).

Soporte sólido: Chromosorb G "HP" (a.w. y DMCS) 80-100 mallas
5% de impregnación de fase líquida.

Fases estacionarias: SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25.

Desactivación: Presaturación de la columna con disolución de
compuestos a separar.

Temperatura columna: 200°C-220°C y 240°C.

Cámara de inyección: 340°C.

Temperatura detector: 160°C.

Flujo gas portador: 40-60 ml/min.

Flujo hidrógeno: 40 ml/min.

Flujo aire: 350 ml/min.

Velocidades de carta: 2 cm/min, 1 cm/min y 20 cm/hora.

Muestra: Soluciones en cloroformo de 5 mgr/ml.

Tamaño muestra: < 0,5 µg.

TABLA 43

Índices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de 2-4 DNF tioéteres en SE-30 a 200°-220° y 240°C.

2-4 DNF	200°		220°		240°	
	I	S	I	S	I	S
1) Metil tioéter	1922	1222	1941	1241	1960	1260
2) Etil tioéter	1956	1156	1968	1168	1980	1180
3) Propil tioéter	2032	1132	2046	1146	2063	1163
4) Butil tioéter	2122	1122	2135	1135	2153	1153
5) Amil tioéter	2216	1116	2230	1130	2245	1145
6) Hexil tioéter	2320	1120	2333	1133	2345	1145
7) Octil tioéter	2515	1115	2528	1128	2544	1144
8) Nonil tioéter	2616	1116	2629	1129	2641	1141
9) Isopropil tioéter	1938	1038	1950	1050	1973	1073
10) Sec-butil tioéter	2026	1026	2042	1042	2059	1059
11) Sec-amil tioéter	2090	990	2106	1006	2125	1025
12) Benzil tioéter	2439	1139	2460	1160	2487	1187
13) Ciclohexil tioéter	2337	1137	2359	1159	2379	1179
	$\bar{\sigma} = 1,05$		$\bar{\sigma} = 0,94$		$\bar{\sigma} = 1,59$	

TABLA 44

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de 2-4 DNF tioéteres en OV-3 a 200°-240° y 240°C.

2-4 DNF	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil tioéter	2066	1366	144	2078	1378	137	2096	1396	136
2) Etil tioéter	2085	1285	129	2100	1300	132	2116	1316	136
3) Propil tioéter	2161	1261	129	2172	1272	126	2191	1291	128
4) Butil tioéter	2249	1249	127	2260	1260	125	2277	1277	124
5) Amil tioéter	2342	1242	126	2354	1254	124	2372	1272	127
6) Hexil tioéter	2440	1240	120	2452	1252	122	2465	1265	120
7) Octil tioéter	2637	1237	122	2649	1249	121	2661	1261	117
8) Nonil tioéter	2742	1242	126	2753	1253	124	2764	1264	123
9) Isopropil tioéter	2060	1160	122	2074	1174	124	2089	1189	116
10) Sec-butil tioéter	2144	1144	118	2156	1156	114	2174	1174	115
11) Sec-amil tioéter	2204	1104	114	2217	1117	111	2236	1136	111
12) Benzil tioéter	2598	1298	159	2617	1317	157	2637	1337	150
13) Ciclohexil tioéter	2465	1265	128	2487	1287	128	2510	1310	131
	$\bar{\sigma} = 1,91$			$\bar{\sigma} = 1,81$			$\bar{\sigma} = 1,05$		

TABLA 45

Indices (I), Selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de 2-4 DNF tioéteres en OV-7 a 200°-220° y 240°C.

2-4 DNF:	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil tioéter	2164	1464	242	2181	1481	240	2198	1498	238
2) Etil tioéter	2182	1382	226	2196	1396	228	2212	1412	232
3) Propil tioéter	2250	1350	218	2265	1365	219	2279	1379	216
4) Butil tioéter	2334	1334	212	2349	1349	214	2362	1362	209
5) Amil tioéter	2428	1328	212	2439	1339	209	2453	1353	208
6) Hexil tioéter	2527	1327	207	2538	1338	205	2550	1350	205
7) Octil tioéter	2715	1315	200	2729	1329	201	2742	1342	203
8) Nonil tioéter	2819	1319	203	2830	1330	201	2844	1344	203
9) Isopropil tioéter	2143	1243	205	2157	1257	207	2172	1272	199
10) Sec-butil tioéter	2232	1232	206	2245	1245	203	2259	1259	200
11) Sec-amil tioéter	2286	1186	196	2300	1200	194	2308	1208	183
12) Benzil tioéter	2704	1404	265	2726	1426	266	2747	1447	260
13) Ciclohexil tioéter	2561	1361	224	2581	1381	222	2603	1403	224
	$\bar{\sigma} = 1,01$			$\bar{\sigma} = 1,17$			$\bar{\sigma} = 1,03$		

TABLA 46

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI), de 2-4 DNF tioéteres en OV-11 a 200°-220° y 240°C.

2-4 DNF:	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil tioéter	2293	1593	371	2302	1602	361	2320	1620	360
2) Etil tioéter	2294	1494	338	2305	1505	337	2324	1524	344
3) Propil tioéter	2348	1448	316	2364	1464	318	2382	1482	319
4) Butil tioéter	2429	1429	307	2447	1447	312	2463	1463	310
5) Amil tioéter	2520	1420	304	2536	1436	306	2552	1452	307
6) Hexil tioéter	2625	1425	305	2634	1434	301	2651	1451	306
7) Octil tioéter	2808	1408	293	2818	1418	390	2837	1437	293
8) Nonil tioéter	2911	1411	295	2918	1418	289	2938	1438	297
9) Isopropil tioéter	2248	1348	310	2259	1359	309	2276	1376	303
10) Sec-butil tioéter	2328	1328	302	2340	1340	298	2356	1356	297
11) Sec-amil tioéter	2377	1277	287	2392	1292	286	2409	1309	284
12) Benzil tioéter	2841	1541	402	2858	1558	398	2886	1586	399
13) Ciclohexil tioéter	2672	1472	335	2692	1492	333	2719	1519	340
	$\bar{\sigma} = 1,04$			$\bar{\sigma} = 2,28$			$\bar{\sigma} = 1,74$		

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (AI), de 2-4 DNF tioéteres en OV-17 a 200-220° y 240°C.

2-4 DNF:	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil tioéter	2376	1676	454	2391	1691	450	2417	1717	457
2) Etil tioéter	2374	1574	418	2391	1591	423	2414	1614	434
3) Propil tioéter	2435	1535	403	2451	1551	405	2464	1564	401
4) Butil tioéter	2415	1515	393	2531	1531	396	2542	1542	389
5) Amil tioéter	2604	1504	388	2619	1519	389	2629	1529	384
6) Hexil tioéter	2696	1496	376	2717	1517	387	2724	1524	379
7) Octil tioéter	2893	1493	378	2907	1507	379	2918	1518	374
8) Nonil tioéter	2999	1499	383	3009	1509	380	3018	1518	377
9) Isopropil tioéter	2321	1421	383	2341	1441	391	2350	1450	377
10) Sec-butil tioéter	2401	1401	375	2420	1420	378	2426	1426	367
11) Sec-amil tioéter	2454	1354	364	2471	1371	365	2479	1379	354
12) Benzil tioéter	2947	1647	508	2965	1665	505	2988	1688	501
13) Ciclohexil tioéter	2760	1560	423	2786	1586	427	2810	1610	431

$\bar{\sigma} = 1,32$

$\bar{\sigma} = 1,13$

$\bar{\sigma} = 1,36$

TABLA 48

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI), de 2-4 DNF tioéteres en OV-25 a 200°-220° y 240°C.

2-4 DNF:	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil tioéter	2521	1821	599	2543	1843	602	2569	1869	609
2) Etil tioéter	2514	1714	558	2534	1734	570	2553	1753	573
3) Propil tioéter	2563	1663	531	2582	1682	536	2604	1704	541
4) Butil tioéter	2638	1638	516	2656	1656	521	2678	1678	525
5) Amil tioéter	2724	1624	508	2743	1643	513	2766	1666	521
6) Hexil tioéter	2822	1622	502	2838	1638	508	2858	1658	513
7) Octil tioéter	3004	1604	489	3028	1628	500	3050	1650	506
8) Nonil tioéter	3111	1611	495	3131	1631	502	3151	1651	510
9) Isopropil tioéter	2443	1543	505	2464	1564	514	2482	1582	509
10) Sec-butil tioéter	2517	1517	491	2538	1538	496	2556	1556	497
11) Sec-amil tioéter	2562	1462	472	2586	1486	480	2613	1513	488
12) Benzil tioéter	3120	1820	681	3148	1848	688	3184	1884	697
13) Ciclohexil tioéter	2901	1701	564	2926	1729	567	2957	1757	578
	$\bar{\sigma} = 1,77$			$\bar{\sigma} = 1,46$			$\bar{\sigma} = 1,26$		

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI), de 2-4 DNF sulfonas en SE-30, a 200 \pm 220 \circ y 240 \circ C.

2-4 DNF	200°			220°			240°		
	I		S	I		S	I		S
									$\delta I/dT$
1) Metil sulfona	1900	1200		1919	1219	9,5	1943	1243	12
2) Etil ssulfona	1967	1167		1988	1188	10,5	2011	1211	11,5
3) Propil sulfona	2036	1136		2056	1156	10	2077	1177	10,5
4) Butil sulfona	2122	1122		2141	1141	9,5	2162	1162	10,5
5) Amil sulfona	2213	1113		2232	1132	9,5	2253	1153	10,5
6) Hexil sulfona	2310	1110		2328	1128	9	2352	1152	12
7) Octil sulfona	2506	1106		2526	1126	10	2551	1151	12,5
8) Nonil sulfona	2608	1108		2628	1128	9	2646	1146	9
9) Isopropil sulfona	2002	1102		2024	1124	11	2048	1148	12
10) Sec-butil sulfona	2083	1083		2104	1104	10,5	2128	1128	12
11) Sec-amil sulfona	2142	1042		2164	1064	11	2188	1088	12
12) Benzil sulfona	2382	1082		2411	1111	14,5	2441	1141	15
13) Ciclohexil sulfona	2390	1190		2415	1215	12,5	2445	1245	15

$\bar{\sigma} = 0,81$

$\bar{\sigma} = 0,74$

$\bar{\sigma} = 1,03$

TABLA 50

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI), de 2-4 DNF sulfonas en OV-3 a 200°-220° y 240°C.

2-4 DNF	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil sulfona	2074	1374	174	2091	1391	172	2114	1414	171
2) Etil sulfona	2137	1337	170	2151	1351	163	2174	1374	163
3) Propil sulfona	2202	1302	166	2216	1316	160	2237	1337	160
4) Butil sulfona	2284	1284	162	2300	1300	159	2316	1316	154
5) Amil sulfona	2374	1274	161	2390	1290	158	2405	1305	152
6) Hexil sulfona	2479	1279	169	2487	1287	159	2500	1300	148
7) Octil sulfona	2673	1273	167	2682	1282	156	2697	1297	146
8) Nonil sulfona	2774	1274	166	2781	1281	153	2796	1296	150
9) Isopropil sulfona	2165	1265	163	2184	1284	160	2200	1300	152
10) Sec-butil sulfona	2247	1247	164	2263	1263	159	2277	1277	149
11) Sec-amil sulfona	2299	1199	157	2311	1211	147	2332	1232	144
12) Benzil sulfona	2568	1268	186	2588	1288	177	2617	1317	176
13) Ciclohexil sulfona	2562	1362	172	2586	1386	171	2611	1411	166
	$\bar{\sigma} = 2,3$			$\bar{\sigma} = 2,14$			$\bar{\sigma} = 1,42$		

TABLA 51

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de 2-4 DNF sulfonas en OV-7 a 200°, 220° y 240°C.

2-4 DNF	200°			220°			240°				
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI	$\delta I/dT$	
1) Metil sulfona	2195	1495	295	2207	1507	288	6	2228	1528	285	10,5
2) Etil sulfona	2253	1453	286	2265	1465	277	6	2286	1486	275	10,5
3) Propil sulfona	2314	1414	278	2324	1424	268	5,0	2343	1443	266	9,5
4) Butil sulfona	2394	1394	272	2404	1404	263	5	2422	1422	260	9
5) Amil sulfona	2482	1382	269	2493	1393	261	5,5	2509	1409	256	8
6) Hexil sulfona	2575	1375	265	2587	1387	259	6	2603	1403	251	8
7) Octil sulfona	2772	1372	266	2782	1382	256	.5	2799	1399	248	8,5
8) Nonil sulfona	2875	1375	267	2881	1381	253	3	2896	1396	250	7,5
9) Isopropil sulfona	2271	1371	269	2285	1385	261	7	2305	1405	257	10
10) Sec-butil sulfona	2355	1355	272	2362	1362	258	3,5	2377	1377	249	7,5
11) Sec-amil sulfona	2404	1304	262	2414	1314	250	4	2428	1328	240	8
12) Benzil sulfona	2691	1391	309	2712	1412	301	9	2740	1440	299	14
13) Ciclohexil sulfona	2683	1483	293	2701	1501	286	10,5	2727	1527	282	13
$\bar{\sigma} = 2,12$											
$\bar{\sigma} = 1,44$											
$\bar{\sigma} = 1,91$											

Indices (I), selectividades (s) y dispersión de índices (ΔI) de 2-4 DNF sulfonas en OV-11 a 200°, 220° y 240°C.

2-4 DNF	200°				220°				240°			
	I		ΔI		I		ΔI		I		ΔI	
	I	S	I	S	I	S	I	S	I	S	I	S
1) Metil sulfona	2332	1632	432		2349	1649	430	8,5	2367	1667	424	9
2) Etil sulfona	2393	1593	426		2410	1610	422	8,5	2421	1621	410	5,5
3) Propil sulfona	2446	1546	410		2462	1562	406	8	2471	1571	394	4
4) Butil sulfona	2517	1517	395		2532	1532	391	7,5	2546	1546	384	7
5) Amil sulfona	2606	1506	393		2622	1522	390	8	2630	1530	377	4
6) Hexil sulfona	2695	1495	385		2707	1507	379	6	2718	1518	366	5,5
7) Octil sulfona	2900	1500	394		2906	1506	380	3	2916	1516	365	5
8) Nonil sulfona	3006	1506	398		3011	1511	383	3	3017	1517	371	3
9) Isopropil sulfona	2400	1500	398		2414	1514	390	7	2431	1531	383	8,5
10) Sec-butil sulfona	2488	1488	405		2496	1496	392	4	2509	1509	381	6,5
11) Sec-amil sulfona	2534	1434	392		2541	1441	377	3,5	2554	1554	366	6,5
12) Benzil sulfona	2842	1542	460		2861	1561	450	9	2878	1578	437	10
13) Ciclohexil sulfona	2822	1622	432		2840	1640	425	9,5	2860	1660	415	8,5

$\bar{\sigma} = 1,36$

$\bar{\sigma} = 2,17$

$\bar{\sigma} = 1,43$

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (AI) de 2-4 DNF sulfonas en OV-27 a 200°, 220° y 240°C.

2-4 DNF	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	ΔI
1) Metil sulfona	2425	1725	525	2446	1746	527	2469	1769	526
2) Etil sulfona	2474	1674	507	2495	1695	507	2516	1716	505
3) Propil sulfona	2524	1624	488	2543	1643	487	2561	1661	484
4) Butil sulfona	2600	1600	478	2617	1617	476	2635	1635	473
5) Amil sulfona	2685	1585	472	2702	1602	470	2719	1619	466
6) Hexil sulfona	2780	1580	470	2797	1597	469	2813	1613	461
7) Octil sulfona	2969	1569	463	2989	1589	463	3007	1607	456
8) Nonil sulfona	3074	1574	466	3088	1588	460	3104	1604	458
9) Isopropil sulfona	2489	1589	487	2505	1605	481	2527	1627	479
10) Sec-butil sulfona	2563	1563	480	2576	1576	472	2597	1597	469
11) Sec-amil sulfona	2606	1506	464	2620	1520	456	2641	1541	453
12) Benzil sulfona	2953	1653	571	2985	1685	574	3001	1701	560
13) Ciclohexil sulfona	2934	1734	544	2957	1757	542	2972	1772	527

$\bar{\sigma} = 1,03$
 $\bar{\sigma} = 0,81$
 $\bar{\sigma} = 1,51$

TABLA 54

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) de 2-4 DNF sulfonas en OV-25 a 200°, 220° y 240°C.

2-4 DNF	200°			220°			240°		
	I	S	ΔI	I	S	ΔI	I	S	$\delta I/dT$
1) Metil sulfona	2580	1880	680	2606	1906	687	2628	1928	685 11,5
2) Etil sulfona	2626	1826	659	2650	1850	662	2673	1873	662 10
3) Propil sulfona	2665	1765	630	2686	1786	630	2706	1806	629 9
4) Butil sulfona	2736	1736	614	2758	1758	617	2776	1776	614 10,5
5) Amil sulfona	2818	1718	605	2840	1740	608	2861	1761	608 7,5
6) Hexil sulfona	2907	1707	597	2930	1730	602	2945	1745	593 5,5
7) Octil sulfona	3098	1698	592	3122	1722	596	3136	1733	582 7
8) Nonil sulfona	3200	1700	592	3224	1724	596	3238	1738	592 7
9) Isopropil sulfona	2629	1729	627	2654	1754	630	2674	1774	626 10
10) Sec-butil sulfona	2702	1702	619	2720	1720	616	2738	1738	610 9
11) Sec-amil sulfona	2742	1642	600	2762	1662	598	2779	1679	591 8,5
12) Benzil sulfona	3129	1829	747	3160	1860	749	3191	1891	750 13
13) Ciclohexil sulfona	3082	1880	690	3114	1914	699	3140	1940	695 15,5
	$\bar{\sigma} = 0,73$			$\bar{\sigma} = 1,44$			$\bar{\sigma} = 1,66$		

Indices (I), selectividades (S) y dispersión de índices (ΔI) en SE-30 y OV-3 a 200°C para mercaptanos.

Compuesto	p.e(°C)	SE-30		OV-3	
		I	S	I	S
Butil mercaptano	97	713	313	705	305
Amil mercaptano	127	813	313	805	305
Hexil mercaptano	151	919	319	910	310
*Heptil mercaptano	199	1025	325	1014	314
Octil mercaptano	179	1130	330	1115	315
Nonil mercaptano	220	1234	334	1220	320
Sec-butil mercaptano	85	631	231	644	244
Sec-amil mercaptano	113	732	232	758	258
Ciclohexil mercaptano	159	961	361	992	392
Benzil mercaptano	194	1103	403	1139	439
			$\bar{\sigma} = 1,58$		$\bar{\sigma} = 2,88$

*Valor por interpolación

6. CORRELACIONES ENTRE DATOS DE
RETENCION Y ESTRUCTURA MOLECULAR
PARA MERCAPTANOS, 2-4 DINITROFE-
NIL TIOETERES (2-4 DNFT) Y 2-4
DINITROFENIL SULFONAS (2-4 DNFS)

6. CORRELACIONES ENTRE DATOS DE RETENCION Y ESTRUCTURA MOLECULAR PARA MERCAPTANOS, 2-4 DINITROFENIL TIOETERES (2-4 DNFT) y 2-4 DINITROFENIL SULFONAS (2-4 DNFS).

6.1 Variación de los índices de retención con la temperatura.

Anteriormente se ha señalado la importancia del parámetro $\delta I/dT$ como ayuda a la hora de identificar compuestos mediante parámetros de retención y su utilidad para calcular I de Kováts a distintas temperaturas para una misma fase estacionaria.

En las Tablas (56 y 57) se recogen $\delta I/dT$, en el intervalo de temperaturas 200° - 240°, tomando como dT, 10°C, en las fases, SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25, para 2-4-DNF-tioéteres y 2-4-DNF-sulfonas respectivamente. Resalta, el aporte del ciclo bencénico y el cierre del anillo al aumento del parámetro $\delta I/dT$ en las seis fases seleccionadas.

La polaridad de las fases no tiene un efecto notable en la variación de $\delta I/dT$.

La variación de I en función de la temperatura es lineal en el intervalo 200°-240°, tanto para 2-4-DNF-alquil-tioéteres como para 2-4-DNF-alquil-sulfonas.

TABLA 56

Variación de I con la temperatura ($\delta I/dT$) en el intervalo (200°-240°) $dT=10^\circ$ para 2-4 DNF-
tioéteres en las fases seleccionadas.

2-4 DNF:	SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
Metil tioéter	4,8	3,8	4,2	3,4	5,1	6,0
Etil tioéter	3,0	3,9	3,8	3,8	5,2	4,9
Propil tioéter	3,9	4,0	3,6	4,2	3,8	5,8
Butil tioéter	3,9	3,5	3,5	4,2	3,4	5,1
Amil tioéter	3,6	3,5	3,1	4,0	3,1	5,1
Hexil tioéter	3,1	3,1	2,9	3,2	3,4	4,5
Octil tioéter	3,6	3,0	3,4	3,6	3,1	5,8
Nonil tioéter	3,1	2,8	3,1	3,4	2,4	5,0
Isopropil tioéter	4,2	3,6	3,4	3,5	3,6	4,9
Sec-butil tioéter	4,1	3,8	2,8	3,5	3,1	4,9
Sec-amil tioéter	4,4	4,0	3,0	4,0	3,4	5,1
Benzil tioéter	6,0	5,6	5,2	5,9	5,2	7
Ciclohexil tioéter	5,2	4,9	5,4	5,6	6,1	7,8

TABLA 57

Variación de I con la temperatura ($\delta I/dT$) en el intervalo (200°-240°) $dT=10^\circ$ para 2-4 DNF-sulfonas en las fases seleccionadas.

2-4 DNF:	SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
Metil sulfona	5,4	5,0	4,1	4,4	5,5	6,1
Etil sulfona	5,5	4,6	4,1	3,5	5,2	5,5
Propil sulfona	5,1	4,4	3,9	3,0	4,6	4,9
Butil sulfona	5,0	4,0	3,5	3,6	4,4	5,4
Amil sulfona	5,0	3,9	3,4	3,0	4,2	4,6
Hexil sulfona	5,25	2,6	3,5	2,9	4,1	4,2
Octil sulfona	5,6	3,0	3,4	2,0	4,8	4,8
Nonil sulfona	4,5	2,8	2,6	1,5	3,8	4,8
Isopropil sulfona	5,8	4,4	4,25	3,9	4,8	5,6
Sec-butil sulfona	5,6	3,8	2,8	2,9	4,2	4,5
Sec-amil sulfona	5,8	4,1	3,0	2,5	4,4	4,6
Benzil sulfona	7,4	6,1	5,8	4,8	6,0	7,2
Ciclohexil sulfona	6,9	6,1	5,9	4,5	4,8	7,8

6.2 Indices de retención y puntos de ebullición para mercaptanos.

En la Figura 22 se han representado las variaciones de I en función del punto de ebullición de n -mercaptanos, a 200° en las fases SE-30 y OV-3, recogiendo la pendiente y ordenada en el origen, de la correlación, $I = AT_B + B$ en la Tabla 58, correspondientes a las series de n -mercaptanos y sec-mercaptanos. La desviación de la hipótesis de Kováts del coeficiente de proporcionalidad y a su vez pendiente de la ecuación, A , es mayor para los sec-mercaptanos que para los n -mercaptanos, adquiriendo valores semejantes para las dos fases SE-30 y OV-3.

La correlación $I = AT_B + B$, resulta ser una recta a partir del quinto término de la serie para los n -mercaptanos.

TABLA 58

Valores de la ordenada en el origen y pendiente, de la ecuación $I = AT_B + B$, para n -mercaptanos y sec-mercaptanos a 200°C en las fases SE-30 y OV-3.

	SE-30		OV-3	
	A	B	A	B
n -mercaptanos	4,32	270	4,4	235
sec-mercaptanos	3,5	340	3,8	325

6.3 Variación de I en función de la longitud de cadena.

En las series de compuestos, n-mercaptanos y sus 2-4 DNF-derivados, 2-4-DNF-alquil-tioéteres y 2-4-DNF-alquil-sulfonas, la variación del índice de retención en función del número de átomos de carbono, es lineal a partir del cuarto término de la serie (Figuras 23, 24 y 25). Las pendientes y ordenadas en el origen de las rectas $I=an+b$, se encuentran recogidas en las Tablas 59, 60 y 61. Se observa que tanto los n-mercaptanos como los sec-mercaptanos, siguen la primera regla de Kóvats, el parámetro, a , es, ≈ 100 y representa la contribución de un grupo $-\text{CH}_2-$ en una serie homóloga al índice de retención. En la Tabla 64, se encuentran los $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ entre pares de homólogos sucesivos para mercaptanos a 200° en las fases SE-30 y OV-3.

El parámetro, a , para las series 2-4 DNF-alquil-tioéteres y 2-4 DNF-alquil-sulfonas de cadena lineal sufre una pequeña desviación negativa de la hipótesis de Kóvats. Considerando las Tablas 65 y 66 se ve como dicha desviación es muy grande para los primeros términos de la serie y afectada por la polaridad de la fase, como lo indica el parámetro $\delta\Delta = (\delta I_{-\text{CH}_2-}^{\text{OV-25}} - \delta I_{-\text{CH}_2-}^{\text{SE-30}})$, hasta llegar al cuarto término de la serie, a partir del cual, $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ se va aproximando a 100 y $\delta\Delta$ disminuye notablemente en valor absoluto, lo que indica que a partir de este término la dependencia con la polaridad de la fase, del parámetro $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ es despreciable. Al aumentar el tamaño de la molécula disminuyen las interacciones entre los grupos C_6H_5- de las fases estacionarias, con los 2-4 DNF, de los compuestos en estudio, y su comportamiento se asemeja al de las parafinas, ajustándose así más estrechamente a la regla de Kováts.

TABLA 59

Valores de la ordenada en el origen y pendiente de la ecuación $I=an+b$, para n-mercaptanos y sec-mercaptanos a 200°C en las fases SE-30 y OV-3.

	SE-30		OV-3	
	a	b	a	b
n-mercaptanos	104	300	103	285
sec-mercaptanos	100	225	101	245

TABLA 60

Valores de la ordenada en el origen y pendiente de la ecuación $I=an+b$, para 2-4 DNF- tioéteres en las fases seleccionadas.

	T(°C)	SE-30		OV-3		OV-7		OV-11		OV-17		OV-25	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
2-4 DNF-alquil- tioéteres	200°C	98	1135	98	1260	99	1340	96	1445	96	1525	96	1650
	220°C	95	1140	94	1265	94	1360	94	1470	94	1545	95	1670
	240°C	96	1160	96	1280	96	1380	94	1485	95	1550	95	1700
2-4 DNF-sec-alquil- tioéteres	200°C	62	1175	59	1300	60	1385	50	1505	50	1595	48	1725
	220°C	61	1200	56	1325	51	1435	49	1540	48	1620	48	1740
	240°C	56	1225	61	1330	52	1445	48	1565	48	1630	48	1765

TABLA 61

Valores de la ordenada en el origen y pendiente de la ecuación $I=an+b$, para 2-4 DNF-sulfonas en las fases seleccionadas.

T(°C)	SE-30		OV-3		OV-7		OV-11		OV-17		OV-25	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
200°C	96	1130	94	1295	96	1400	97	1525	95	1615	94	1760
220°C	96	1160	98	1310	92	1425	94	1555	95	1630	94	1780
240°C	96	1175	95	1335	94	1445	94	1560	94	1635	92	1805
200°C	56	1240	54	1425	49	1555	46	1700	43	1790	40	1940
220°C	59	1272	50	1460	50	1560	41	1730	42	1802	41	1955
240°C	60	1285	54	1458	50	1570	47	1715	42	1820	41	1975

En las cadenas ramificadas, de los 2-4 DNF-sec-
alquil-tioéteres y sus sulfonas correspondientes, existe co
mo cabe esperar una disminución grande en el parámetro, a ,
la contribución de un grupo $-CH_2-$ es mucho menor que en el
caso de la serie de cadena lineal, este hecho quizás es debi
do al efecto del volumen molecular.

En la Tabla 62, se recogen los parámetros $\delta a_{M,T}$,
 $\delta b_{M,T}$, $\delta a_{T,S}$, $\delta b_{T,S}$ en las fases SE-30 y OV-3 a 200°C, para
n-mercaptanos y secmercaptanos y sus derivados 2-4 DNFT y
2-4 DNFS con objeto de comparar los parámetros a y b , y la
variación de los mismos motivada por la formación de los deri
vados respectivos. La pendiente de la recta $I=an+b$, para una
misma serie homóloga varía muy poco entre los compuestos de
origen y sus 2-4 DNF derivados, como lo demuestra los valores
de $\delta a_{M,T}$. Es notable la variación de b , $\delta b_{M,T}$, representan
do este parámetro el incremento conseguido en el I de Kóvats
a causa de la formación de los 2-4 DNF derivados.

La Tabla 63, es una ampliación parcial de la Tabla
62, en la que se comparan las ordenadas en el origen y pendien
tes de la ecuación $I=an+b$, para 2-4 DNF alquil tioéteres y
2-4 DNF alquil sulfonas, en los seis fases seleccionadas.
Los valores de a y b son la media aritmética en el intervalo
200°-240°C.

El parámetro $\delta a_{T,S}$ es prácticamente cero, en todas
las fases para las series de cadena lineal, y de signo negati
vo, pero de escaso valor absoluto para las series 2-4 DNF-
sec-alquil tioéteres y 2-4 DNF sec alquil sulfonas, no depen
diendo significativamente de la polaridad de las fases.

TABLA 62

Valores de la pendiente y la ordenada en el origen de la correlación $I=an+b$, en las fases SE-30 y OV-3 para mercaptanos y sus derivados, 2-4 DNF-sulfonas y 2-4 DNF-tioéteres a 200°C.

Serie homóloga	SE-30		OV-3	
	a	b	a	b
n-mercaptanos	104	300	103	285
2-4 DNF-tioéteres de n-mercaptanos	98	1135	98	1260
2-4 DNF-sulfonas de n-mercaptanos	96	1130	94	1295
<hr/>				
$\delta a_{M,T}$	-6		-5	
$\delta b_{M,T}$	835		975	
<hr/>				
$\delta a_{T,S}$	-2		-4	
$\delta b_{T,S}$	-5		35	
<hr/>				
sec-mercaptanos	100	225	101	245
2-4 DNF-tioéteres de sec-mercaptanos	62	1175	59	1300
2-4 DNF-sulfonas de sec-mercaptanos	56	1240	54	1425
<hr/>				
$\delta a_{M,T}$	-38		-42	
$\delta b_{M,T}$	950		1055	
<hr/>				
$\delta a_{T,S}$	-6		-5	
$\delta b_{T,S}$	65		125	
<hr/>				

TABLA 63

Valores de la pendiente y ordenada en el origen de la correlación $I=an+b$, para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas en función de la polaridad de las fases.

	SE-30		OV-3		OV-7		OV-11		OV-17		OV-25	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
2-4 DNF-alquil-tioéteres	96	1145	96	1268	96	1360	95	1467	95	1540	95	1673
2-4 DNF-alquil-sulfonas	96	1155	97	1313	94	1423	95	1547	95	1627	93	1782
$\delta_{aT,s}$	0		1		-2		0		0		-2	
$\delta_{bT,s}$	10		45		63		80		87		109	
2-4 DNF-sec-alquil-tioéteres	60	1200	59	1318	54	1422	49	1537	49	1615	48	1743
2-4 DNF-sec-alquil-sulfonas	58	1266	53	1448	50	1562	45	1715	42	1804	41	1957
$\delta_{aT,s}$	-2		-6		-4		-4		-7		-7	
$\delta_{bT,s}$	66		130		140		178		189		214	

TABLA 64

Contribución del grupo $-\text{CH}_2$ al I, en homólogos sucesivos para mercaptanos en función de la polaridad de la fases.

Mercaptano:	$\frac{\text{I}-\text{CH}_2-}{\text{SE-30}}$	$\frac{\text{I}-\text{CH}_2-}{\text{OV-3}}$
Butil-mercaptano- amil-mercaptano	100	100
Amil-mercaptano- hexil-mercaptano	106	105
Hexil-mercaptano- heptil-mercaptano	104	104
Heptil-mercaptano- Octil-mercaptano	105	105
Octil-mercaptano- nonil-mercaptano	104	105
Sec-butil-mercaptano- sec-amil-mercaptano	101	114

La introducción de dos átomos de oxígeno en la estructura molecular de los 2-4 DNF-tioéteres, es decir la formación de sus derivados oxigenados 2-4 DNF-sulfonas, se traduce, a la vista del parámetro $\delta b_{T,s}$ (Tabla 63), en una contribución despreciable al I en la fase no polar SE-30, en la que $\delta b_{T,s}=10$ y que aumenta progresivamente con la polaridad de la fase, resultando notable en la fase OV-25, en la que $\delta b_{T,s} = 109$ en las series de cadena lineal y 214, en las series 2-4 DNF sec-alquil-tioéteres y 2-4 DNF-sec-alquil-sulfonas, lo que demuestra que la formación de derivados oxigenados de los 2-4 DNF tioéteres afecta más acentadamente al I en el caso de existir cadena ramificada.

TABLA 65

Contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ al I en homólogos sucesivos para 2-4 DNF tioéteres en función de la polaridad de la fase.

2-4 DNF:	$\Delta\delta$	$\delta_{\text{I-CH}_2-}$					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
Metil-tioéter-							
Etil-tioéter	-37	27	20	16	3	-1	-10
Etil-tioéter-							
Propil-tioéter	-29	79	75	68	57	57	50
Propil-tioéter-							
Butil-tioéter	-17	90	87	83	81	79	73
Butil-tioéter-							
Amil-tioéter	-6	93	94	92	90	88	87
Amil-tioéter-							
Hexil-tioéter	-8	103	96	98	101	95	95
Hexil-tioéter-							
Heptil-tioéter	+2	97	99	99	94	99	99
Heptil-tioéter-							
Octil-tioéter	0	97	100	102	96	97	97
Octil-tioéter-							
Nonil-tioéter	4	100	104	102	101	103	104
Sec-butil-tioéter-							
sec-amil-tioéter	-15	65	61	53	52	52	50

TABLA 66

Contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ al I en homólogos sucesivos para 2-4 DNF-sulfonas en función de la polaridad de la fase.

2-4 DNF:	$\Delta\delta$	$\delta^{\text{I-CH}_2-}$						
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25	
Metil-sulfona-								
Etil-sulfona	-23	68	61	58	59	48	45	
Etil-sulfona-								
Propil-sulfona	-31	67	64	59	52	47	36	
Propil-sulfona-								
Butil-sulfona	-15	86	82	79	72	75	71	
Butil-sulfona-								
Amil-sulfona	-9	92	90	89	87	85	83	
Amil-sulfona-								
Hexil-sulfona	-10	97	99	93	88	95	87	
Hexil-sulfona-								
Heptil-sulfona	0	99	97	97	96	97	99	
Heptil-sulfona-								
Octil-sulfona	1	97	98	96	100	96	98	
Octil-sulfona-								
Nonil-sulfona	4	99	100	100	104	101	103	
Sec-butil-sulfona-								
Sec-amil-sulfona	-19	60	52	50	45	43	41	

En la Tabla 67, se encuentran los valores de δ I entre 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas con igual número de átomos de carbono y la misma estructura de cadena hidrocarbonada, la dependencia con la polaridad de la fase se observa a través del parámetro $\Delta\delta$, gráficamente se vé, en las Figuras 26 y 27, para las series de cadena lineal de 2-4 DNF-alquil tioéteres y 2-4 DNF-alquil sulfonas, en el intervalo de temperaturas, 200°-240°C, para la fase no polar, SE-30, y la más polar, de la serie seleccionada, OV-25, la representación de I en función de T, son rectas prácticamente solapadas para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas con el mismo número de átomos de carbono en la fase SE-30 (Figura 26), estas rectas, se separan notablemente para la fase OV-25 (Figura 27).

TABLA 67

Comparación entre I de 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas del mismo número de átomos de carbono

2-4 DNF:	$\Delta\delta$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
Metil-sulfona- Metil-tioéter	+81	-20	+13	+29	+44	+53	+61
Etil-sulfona- Etil-tioéter	+95	+21	+54	+71	+100	+102	+116
Propil-sulfona- Propil-tioéter	+93	+9	+43	+62	+95	+98	+102
Butil-sulfona- Butil-tioéter	+95	+5	+38	+58	+86	+88	+100
Amil-sulfona- Amil-tioéter	+93	+3	+34	+45	+83	+85	+96
Hexil-sulfona Hexil-tioéter	+91	-3	+37	+50	+70	+85	+88
Heptil-sulfona- Heptil-tioéter	+94	-1	+29	+65	+84	+81	+93
Octil-sulfona- Octil-tioéter	+92	-1	+35	+55	+86	+82	+91
Nonil-sulfona- nonil-tioéter	+92	-2	+31	+53	+89	+80	+90
Isopropil-sulfona- Isopropil-tioéter	+118	+71	+109	+130	+154	+170	+189
Sec-butil-sulfona- sec-butil-tioéter	+120	+63	+104	+120	+157	+163	+183
Sec-amil-sulfona- sec-amil-tioéter	+116	+58	+95	+117	+150	+154	+174
Ciclohexil-sulfona- Ciclohexil-tioéter	+125	+59	+99	+122	+147	+169	+184
Benzil-sulfona- Benzil-tioéter	+61	-51	-26	-12	-2	+13	+10

6.4 Variación de I en función de Sustituciones especiales.

Comparando los I, de 2-4 DNF tioéteres ó 2-4 DNF sulfonas de cadena lineal con los de cadena ramificada del mismo número de átomos de carbono, se observa una disminución significativa de I a causa de la ramificación de la cadena hidrocarbonada, más acentuada entre tioéteres que en sulfonas, aumentando este incremento negativo con la longitud de cadena. Los valores de δI se encuentran en las Tablas 68 y 69 para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas respectivamente.

En estas mismas Tablas 68 y 69, se recogen otras contribuciones al I, debidas a sustituciones especiales, un hecho curioso es que, el cierre del anillo contribuye con un incremento positivo al índice de retención, mayor para los 2-4 DNF sulfonas que para los 2-4 DNF tioéteres, como se observa en las parejas de compuestos 2-4 DNF-Ciclohexil-tioéter- 2,4 DNF-hexil-tioéteres y sus respectivas 2-4 DNF sulfonas, mientras que, la presencia de un anillo bencénico, en el caso de los 2-4 DNF-sulfonas, disminuye el I con respecto a la 2-4 DNF sulfona de cadena lineal con el mismo número de átomos de carbono en la fase no polar SE-30, y sufre un aumento progresivo con la polaridad de la fase, pero mucho menos acentuado que en los 2-4 DNF tioéteres correspondientes, observar las parejas 2-4 DNF benzil-tioéter- 2-4 DNF-heptil-tioéter y sus derivados 2-4 DNF sulfonas, en las Tablas 68 y 69 respectivamente. Este fenómeno ya se refleja en las Tablas generales de I (43 a 54) y como se puede observar, el I de la 2-4 DNF benzil sulfona es menor que el I de la 2-4 DNF-ciclohexil-sulfona en la fase SE-30, se diferencian solo 6 unidades en la OV-3, 8 en la OV-7, hasta llegar a 47 en la OV-25, es decir la contribución del ciclo bencénico al I, solo se hace ligeramente significativa en la fase más polar, sin embargo los I de los compuestos

TABLA 68

Contribución al I, debido a sustituciones especiales de 2-4 DNF tioéteres en función de la polaridad de las fases.

2-4 DNF:	$\Delta\delta$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
Propil-tioéter-							
Isopropil-tioéter	28	93	101	108	104	113	121
Butil-tioéter-							
Sec-butil tioéter	25	95	104	103	105	113	120
Amil-tioéter-							
Sec-amil tioéter	34	123	137	142	143	149	157
Ciclohexil-tioéter-							
Hexil tioéter	64	25	35	44	57	73	89
Benzil-tioéter-							
Heptil tioéter	185	28	66	89	131	154	213

TABLA 69

Contribución al I, debido a sustituciones especiales, de 2-4 DNF sulfonas, en función de la polaridad de las fases.

2-4 DNF:	$\Delta\delta$	δI					
		SE-30	OV-3	OV-7	OV-11	OV-17	OV-25
Propil-sulfona-							
Isopropil-sulfona	3	31	35	40	45	35	34
Butil-sulfona-							
Sec-butil-sulfona	0	37	38	41	34	38	37
Amil-sulfona-							
Sec-amil-sulfona	11	68	76	80	76	80	79
Ciclohexil-sulfona-							
Hexil-sulfona	98	87	97	116	134	157	185
Benzil-sulfona-							
Heptil-sulfona	108	-22	55	22	45	86	130

102.
2-4 DNF-ciclohexil tioéter y 2-4 DNF-benzil tioéter, se diferencian 102 unidades en la fase SE-30 y 209 en la OV-25.

Una posible explicación de este fenómeno puede ser que la introducción de dos átomos de oxígeno en la molécula, como en el caso de las 2-4 DNF sulfonas causa una redistribución de cargas, dada la alta electronegatividad de ambos elementos azufre y oxígeno, aumentando interacciones dentro de la propia molécula y que decrecen al aumentar la polaridad de la fase.

6.5 Selectividad de las fases.

Los valores de S, obtenidos según la expresión:

$S = I$ compuesto de N átomos de carbono - 100 N, se informan en las Tablas 70 y 71 para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas respectivamente. Estos valores se utilizarán posteriormente para la predicción de índices.

Los valores de S, para los compuestos 2-4 DNF-benzil-tioéter y 2-4 DNF-ciclohexil tioéter, son prácticamente iguales en la fase SE-30 distanciándose hasta más de 100 unidades en la fase OV-25, corroborándose el aumento de las interacciones de los grupos fenilo de las fases con el anillo bencénico del 2-4 DNF-benziltioéter.

La anomalía en el comportamiento cromatográfico, que se viene discutiendo, sobre la 2-4 DNF-benzil sulfona, se vuele a observar en los datos de selectividad, para la pareja 2-4 DNF-benzil y 2-4 DNF-ciclohexil sulfonas, la diferencia de S entre los dos compuestos es >100 en la fase SE-30 y << 100 en la OV-25, comportándose todas las fases, menos selectivas para

TABLA 70

Selectividades (s) para 2-4 DNF tioéteres a 200º, 220º y 240ºC en las fases seleccionadas.

2-4 DNF:	SE-30			OV-3			OV-7		
	200º	220º	240º	200º	220º	240º	200º	220º	240º
Metil-tioéter	1222	1241	1260	1366	1378	1396	1464	1481	1498
Etil-tioéter	1156	1168	1180	1285	1300	1316	1382	1396	1412
Propil-tioéter	1132	1146	1163	1261	1272	1291	1350	1365	1379
Butil-tioéter	1122	1135	1153	1249	1260	1277	1334	1349	1362
Amil-tioéter	1116	1130	1145	1242	1254	1272	1328	1339	1353
Hexil-tioéter	1120	1130	1145	1240	1252	1265	1327	1338	1350
Octil-tioéter	1115	1128	1144	1237	1249	1261	1315	1329	1342
Nonil-tioéter	1116	1129	1141	1242	1253	1264	1319	1330	1344
Isopropil-tioéter	1038	1050	1073	1160	1174	1189	1243	1257	1272
Sec-butil-tioéter	1026	1042	1059	1144	1156	1174	1232	1245	1259
Sec-amil-tioéter	990	1006	1025	1104	1117	1136	1186	1200	1208
Benzil-tioéter	1139	1160	1187	1298	1317	1337	1404	1426	1447
Ciclohexil-tioéter	1137	1159	1179	1265	1287	1310	1361	1381	1403

TABLA 70 (Continuación)

2-4 DNF:	OV-11			OV-17			OV-25		
	200º	220º	240º	200º	220º	240º	200º	220º	240º
Metil-tioéter	1593	1602	1620	1676	1691	1717	1821	1843	1869
Etil-tioéter	1494	1505	1524	1574	1591	1614	1714	1734	1753
Propil-tioéter	1448	1464	1482	1535	1551	1564	1663	1682	1704
Butil-tioéter	1429	1447	1463	1515	1531	1542	1638	1656	1678
Amil-tioéter	1420	1436	1452	1504	1519	1529	1624	1643	1666
Hexil-tioéter	1425	1434	1451	1496	1517	1524	1622	1638	1658
Octil-tioéter	1408	1418	1437	1493	1507	1518	1604	1628	1650
Nonil-tioéter	1411	1418	1438	1499	1509	1518	1611	1631	1651
Isopropil-tioéter	1348	1359	1376	1421	1441	1450	1543	1564	1582
Sec-butil-tioéter	1328	1340	1356	1401	1420	1426	1517	1538	1556
Sec-amil-tioéter	1277	1292	1309	1354	1371	1379	1462	1486	1513
Benzil-tioéter	1541	1558	1586	1647	1665	1688	1820	1848	1884
Ciclohexil-tioéter	1472	1492	1519	1560	1586	1610	1701	1729	1757

TABLA 71

Selectividades (s) para 2-4 DNF sulfonas a 200°, 220° y 240°C en las fases seleccionadas.

2-4 DNF:	SE-30			OV-3			OV-7		
	200°	220°	240°	200°	220°	240°	200°	220°	240°
Metil-sulfona	1200	1219	1243	1374	1391	1414	1495	1507	1528
Etil-sulfona	1167	1188	1211	1337	1351	1374	1453	1465	1486
Propil-sulfona	1136	1156	1172	1302	1316	1337	1414	1424	1443
Butil-sulfona	1122	1141	1162	1284	1300	1316	1394	1404	1422
Amil-sulfona	1113	1132	1153	1274	1290	1305	1382	1393	1409
Hexil-sulfona	1110	1128	1152	1279	1287	1300	1375	1387	1403
Octil-sulfona	1106	1126	1151	1273	1282	1297	1372	1382	1399
Nonil-sulfona	1108	1128	1146	1274	1281	1296	1375	1381	1396
Isopropil-sulfona	1102	1124	1148	1265	1284	1300	1371	1385	1405
Sec-butil-sulfona	1083	1104	1128	1247	1263	1277	1355	1362	1377
Sec-amil-sulfona	1042	1064	1088	1199	1211	1232	1304	1314	1328
Benzil-sulfona	1082	1111	1141	1268	1288	1317	1391	1412	1440
Ciclohexil-sulfona	1190	1215	1245	1362	1386	1411	1483	1501	1527

TABLA 71 (Continuación)

2-4 DNF:	OV-11			OV-17			OV-25		
	200g	220g	240g	200g	220g	240g	200g	220g	240g
Metil-sulfona	1632	1649	1667	1725	1746	1769	1880	1906	1928
Etil-sulfona	1593	1610	1621	1674	1695	1716	1826	1850	1873
Propil-sulfona	1546	1562	1571	1624	1643	1661	1765	1786	1806
Butil-sulfona	1517	1532	1546	1600	1617	1635	1736	1758	1776
Amil-sulfona	1506	1522	1530	1585	1602	1619	1718	1740	1761
Hexil-sulfona	1495	1507	1518	1580	1597	1613	1707	1730	1745
Octil-sulfona	1500	1506	1516	1569	1589	1607	1698	1722	1733
Nonil-sulfona	1506	1511	1517	1574	1588	1604	1700	1724	1738
Isopropil-sulfona	1500	1514	1531	1589	1605	1627	1729	1754	1774
Sec-butil-sulfona	1488	1496	1509	1563	1576	1597	1702	1720	1738
Sec-amil-sulfona	1434	1441	1454	1506	1520	1541	1642	1662	1679
Benzil-sulfona	1542	1561	1578	1653	1685	1701	1829	1860	1891
Ciclohexil-sulfona	1622	1640	1660	1734	1757	1772	1880	1914	1940

la 2-4 DNF-benzil-sulfona que para 2-4 DNF-ciclohexil-sulfona, observándose el hecho contrario entre la pareja de sus 2-4 DNFT correspondientes.

En las Figuras 28 y 29 se observa la variación de S en función de la temperatura. Para la serie 2-4 DNF alquil-tioéteres de cadena lineal, la selectividad es constante a partir del cuarto término de la serie para la fase SE-30 y del quinto término en el resto de las fases estudiadas. En las 2-4 DNF-alquil-sulfonas, S, es constante a partir del quinto término, en las fases SE-30 y OV-3 y del sexto en el resto de las fases. En ambos tipos de compuestos se observa una brusca variación de S para los primeros términos de la serie.

6.6 Dispersión de índices.

En las Tablas 72 y 73, se agrupan los valores de ΔI para 2-4 DNF tioéteres y 2-4 DNF sulfonas respectivamente a 200°, 220° y 240°C en las fases en estudio.

Se han calculado según la expresión $\Delta I = I_{\text{polar}} - I_{\text{no polar}}$, estos valores se utilizarán después para predecir índices de Kováts a distintas temperaturas.

Como cabía esperar, ΔI , aumenta con el tanto por ciento de sustitución de grupos fenilo en las fases estacionarias, es decir, ΔI aumenta al elevarse la polaridad de las fases, lógico ya que ΔI representa las interacciones polares entre soluto y fase estacionaria.

TABLA 72 (Continuación)

2-4 DNF:	OV-17			OV-25		
	200g	220g	240g	200g	220g	240g
Metil-tioéter	454	450	457	599	602	609
Etil-tioéter	418	423	434	558	570	573
Propil-tioéter	403	405	401	531	536	541
Butil-tioéter	393	396	389	516	521	525
Amil-tioéter	388	389	384	508	513	521
Hexil-tioéter	376	387	379	502	508	513
Octil-tioéter	378	379	374	489	500	506
Nonil-tioéter	383	380	377	495	502	510
Isopropil-tioéter	383	391	377	505	514	509
Sec-butil-tioéter	375	378	367	491	496	497
Sec-amil-tioéter	364	365	354	472	480	488
Benzil-tioéter	508	505	501	681	688	697
Ciclohexil-tioéter	423	427	431	564	567	578

TABLA 73

Dispersión de índices (ΔI) para 2-4 DNF sulfonas a 200°, 220° y 240°C en las fases seleccionadas.

2-4 DNF:	OV-3			OV-7			OV-11		
	200°	220°	240°	200°	220°	240°	200°	220°	240°
Metil-sulfona	174	172	171	295	288	285	432	430	424
Etil-sulfona	170	163	163	286	277	275	426	422	410
Propil-sulfona	166	160	160	278	268	266	410	406	394
Butil-sulfona	162	159	154	272	263	260	395	391	384
Amil-sulfona	161	158	152	269	261	256	393	390	377
Hexil-sulfona	169	159	148	265	259	251	385	379	366
Octil-sulfona	167	156	146	266	256	248	394	380	365
Nonil-sulfona	166	153	150	267	253	250	398	383	371
Isopropil-sulfona	163	160	152	269	261	257	398	390	383
Sec-butil-sulfona	164	159	149	272	258	249	405	392	381
Sec-amil-sulfona	157	147	144	262	250	240	392	377	366
Benzil-sulfona	186	177	176	309	301	299	460	450	437
Ciclohexil-sulfona	172	171	166	293	286	282	432	425	415

TABLA 73 (Continuación)

2-4 DNF:	OV-17			OV-25		
	200g	220g	240g	200g	220g	240g
Metil-sulfona	525	527	526	680	687	685
Etil-sulfona	507	507	505	659	662	662
Propil-sulfona	488	487	484	630	630	629
Butil-sulfona	478	476	473	614	617	614
Amil-sulfona	472	470	466	605	608	608
Hexil-sulfona	470	469	461	597	602	593
Octil-sulfona	463	463	456	592	596	582
Nonil-sulfona	466	460	458	592	596	592
Isopropil-sulfona	487	481	479	627	630	626
Sec-butil-sulfona	480	472	469	619	616	610
Sec-amil-sulfona	464	456	453	600	598	591
Benzil-sulfona	571	574	560	747	749	750
Ciclohexil-sulfona	544	542	527	690	699	695

En la mayor parte de los casos ΔI , disminuye al aumentar la temperatura, este hecho puede explicarse por un mejor acoplamiento entre las estructuras moleculares, compuesto-fase debido a la elevación de temperatura.

En la Figura 30, se representa la variación de ΔI en función de la longitud de cadena para 2-4 DNF-alquil-tioéteres y 2-4 DNF-alquil sulfonas. Para la fase OV-3, ΔI es constante a partir del segundo término de la serie para ambos tipos de compuestos, en el resto de las fases, ΔI , se puede considerar constante a partir del quinto término de la serie.

6.7 Predicción de índices de retención, a partir de correlaciones con distintos parámetros cromatográficos.

Ya anteriormente hemos señalado en el caso de aminas y benzamidas, el interés acerca de la predicción de datos de retención y su aporte a la identificación cualitativa en el análisis de mezclas complejas.

En las Tablas 74 y 75 se predicen índices de Kováts y se comparan I experimentales e I calculados utilizando la expresión $I_p = I_n + \Delta I$, para 2-4 Dinitrofenil-tioéteres y 2-4 Dinitrofenil-sulfonas, a varias temperaturas en las distintas fases.

En las Tablas 76 y 77 se realiza el mismo estudio pero utilizando la correlación $I_p = S + 100N$.

TABLA 74

Comparación entre índices de retención experimentales y calculados utilizando la relación $I_p = I_n + \Delta I$ a distintas temperaturas para 2-4-DNF-tioéteres en las fases seleccionadas.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I_{exp}	σ	I_{cal}	σ
OV-3	200°	2-4 DNF-hexil-tioéter	2440	2,0	2444	3,0
		2-4 DNF-octil-tioéter	2637	1,9	2639	3,0
		2-4 DNF-nonil-tioéter	2742	1,7	2740	3,0
		2-4 DNF-sec-amil-tioéter	2204	0,6	2206	2,8
OV-7	240°	2-4 DNF-hexil-tioéter	2550	0,5	2550	2,7
		2-4 DNF-octil-tioéter	2742	2,2	2749	2,7
		2-4 DNF-nonil-tioéter	2848	0,4	2846	2,7
		2-4 DNF-sec-amil-tioéter	2308	0,5	2317	12,0
OV-11	220°	2-4 DNF-hexil-tioéter	2634	2,6	2629	6,8
		2-4 DNF-octil-tioéter	2818	1,6	2824	6,8
		2-4 DNF-nonil-tioéter	2918	3,7	2925	6,8
		2-4 DNF-sec-amil-tioéter	2392	3,1	2398	-
OV-17	220°	2-4 DNF-hexil-tioéter	2717	0,4	2717	4,9
		2-4 DNF-octil-tioéter	2907	2,0	2912	4,9
		2-4 DNF-nonil-tioéter	3009	1,7	3013	4,9
		2-4 DNF-sec-amil-tioéter	2471	0	2478	-
OV-25	240°	2-4 DNF-hexil-tioéter	2858	1,1	2857	6,2
		2-4 DNF-octil-tioéter	3050	0	3056	6,2
		2-4 DNF-nonil-tioéter	3151	0	3153	6,2
		2-4 DNF-sec-amil-tioéter	2613	2,3	2617	-

TABLA 75

Comparación entre índices de retención experimentales y calculados utilizando la relación $I_p = I_n + \Delta I$ a distintas temperaturas para 2-4-DNF-sulfonas en las fases seleccionadas.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I _{exp}	σ	I _{cal}	σ
OV-3	240°	2-4 DNF-hexil-sulfona	2500	0,8	2501	2,6
		2-4 DNF-octil-sulfona	2697	0,1	2700	2,6
		2-4 DNF-nonil-sulfona	2796	0,2	2795	2,6
OV-7	220°	2-4 DNF-hexil-sulfona	2587	1,8	2585	3,5
		2-4 DNF-octil-sulfona	2782	1,9	2783	3,5
		2-4 DNF-nonil-sulfona	2881	1,7	2885	3,5
OV-11	240°	2-4 DNF-hexil-sulfona	2718	1,1	2722	5,5
		2-4 DNF-octil-sulfona	2916	0	2921	5,5
		2-4 DNF-nonil-sulfona	3017	0	3016	5,5
OV-17	220°	2-4 DNF-hexil-sulfona	2797	0,7	2794	4,7
		2-4 DNF-octil-sulfona	2989	0,5	2992	4,7
		2-4 DNF-nonil-sulfona	3088	1,2	3094	4,7
OV-25	240°	2-4 DNF-hexil-sulfona	2945	1,8	2946	6,0
		2-4 DNF-octil-sulfona	3136	0,4	3145	6,0
		2-4 DNF-nonil-sulfona	3238	1,0	3240	6,0

TABLA 76

Comparación entre índices de retención experimentales y calculados utilizando la relación $I=S+100N$ para 2-4-DNF-tioéteres a distintas temperaturas en las fases seleccionadas.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I_{exp}	σ	I_{cal}	σ
OV-3	200°	2-4 DNF-hexil tioéter	2440	2,0	2440	1,0
		2-4 DNF-octil tioéter	2637	1,9	2640	1,0
		2-4 DNF-nonil tioéter	2742	1,7	2740	1,0
OV-7	240°	2-4 DNF-hexil tioéter	2550	0,5	2545	4,1
		2-4 DNF-octil tioéter	2742	2,2	2745	4,1
		2-4 DNF-nonil tioéter	2848	0,4	2845	4,1
OV-11	220°	2-4 DNF-hexil tioéter	2634	2,6	2627	10
		2-4 DNF-octil tioéter	2818	1,6	2827	10
		2-4 DNF-nonil tioéter	2918	3,7	2927	10
OV-17	220°	2-4 DNF-hexil tioéter	2717	0,4	2713	5,8
		2-4 DNF-octil tioéter	2907	2,0	2913	5,8
		2-4 DNF-nonil tioéter	3009	1,7	3013	5,8
OV-25	240°	2-4 DNF-hexil tioéter	2858	1,1	2853	4,3
		2-4 DNF-octil tioéter	3050	0	3053	4,3
		2-4 DNF-nonil tioéter	3151	0	3153	4,3

TABLA 77

Comparación entre índices de retención experimentales y calculados utilizando la relación $I=S+100n$ para 2-4-DNF-sulfonas a distintas temperaturas en las fases seleccionadas.

Fase estacionaria	T(°C)	Compuesto	I _{exp}	σ	I _{cal}	σ
OV-3	240°	{ 2-4 DNF-hexil sulfona	2500	0,8	2498	2,1
		{ 2-4 DNF-octil sulfona	2697	0,1	2698	2,1
		{ 2-4 DNF-nonil sulfona	2796	0,2	2798	2,1
OV-7	220°	{ 2-4 DNF-hexil sulfona	2587	1,8	2583	3,2
		{ 2-4 DNF-octil sulfona	2782	1,9	2783	3,2
		{ 2-4 DNF-nonil sulfona	2881	1,7	2883	3,2
OV-11	240°	{ 2-4 DNF-hexil sulfona	2718	1,1	2717	1,0
		{ 2-4 DNF-octil sulfona	2916	0	2917	1,0
		{ 2-4 DNF-nonil sulfona	3017	0	3017	1,0
OV-17	220°	{ 2-4 DNF-hexil sulfona	2797	0,7	2791	4,9
		{ 2-4 DNF-octil sulfona	2989	0,5	2991	4,9
		{ 2-4 DNF-nonil sulfona	3088	1,2	3091	4,9
OV-25	240°	{ 2-4 DNF-hexil sulfona	2945	1,8	2939	6,0
		{ 2-4 DNF-octil sulfona	3136	0,4	3139	6,0
		{ 2-4 DNF-nonil sulfona	3238	1,0	3239	6,0

7. CONCLUSIONES.

7. CONCLUSIONES.

Del estudio de los 1250 índices de Kováts, determinados experimentalmente, por primera vez en la bibliografía, sobre 41 derivados benzoilados de aminas alifáticas, cíclicas y aromáticas y 26 dinitrofenil-derivados (2-4 DNFT y 2-4 DNFS) de 13 alquil y aril-mercaptanos, se deducen las siguientes conclusiones, en las cuales se indican los efectos de manera cualitativa, teniendo en cuenta que los valores cuantitativos, se hallan determinados para todos los casos a lo largo del texto.

AMINAS Y BENZAMIDAS.

- 1ª) El parámetro $\delta I/dT$ tiene valor positivo para todas las N-alquil y N-aril-benzamidas estudiadas y en todas las fases seleccionadas.

Para una misma fase estacionaria, $\delta I/dT$ es algo mayor en las N-alil-benzamidas y se incrementa acentuadamente en las N-aril, N-metil-aril, N-N'-alquil-aril y N-ciclo benzamidas, el mismo efecto se observa en las benzamidas cíclicas que poseen un heteroátomo, tales como los derivados benzoilados de la piperidina y pirrolidina.

El índice de Kováts, I, es función lineal de las temperaturas de operación para casi todas las series de benzamidas a excepción de las N-N'-alquil-aril y N-aril-benzamidas.

- 2) El coeficiente de proporcionalidad de la ecuación que rige la variación de I con la temperatura de ebullición, se desvía $\approx -1,2$ unidades de la hipótesis de Kováts, en la serie de aminas primarias de cadena lineal y $+0,5$ en las aminas secundarias simétricas.

La polaridad de la fase no afecta marcadamente estos valores.

- 3) El índice de Kováts es función lineal de la longitud de cadena, a partir del cuarto término de la serie de aminas primarias y del tercer término en las aminas secundarias.

En cuanto a sus derivados benzoilados, la relación $I = an+b$, es lineal a partir del segundo término para la serie de N-alquil-benzamidas y del tercer término en las N-N'-dialquil-benzamidas.

- 4) El parámetro $\delta a_{A,B}$, diferencia entre los valores de la pendiente de la recta $I = an+b$ para aminas y benzamidas, es independiente de la polaridad de la fase, tanto para las aminas primarias y sus N-alquil-benzamidas, como en las aminas secundarias y sus N-N'-dialquil-benzamidas.
- 5) El parámetro $\delta b_{A,B}$, diferencia entre los valores de la ordenada en el origen, de la recta $I = an+b$, para aminas y benzamidas, es prácticamente igual para aminas primarias y secundarias y sus derivados benzoilados, N-alquil y N-N'-dialquil-benzamidas. $\delta b_{A,B}$ se incrementa marcadamente al aumentar la polaridad de las fases, en la fase SE-30 el aumento conseguido en los índices de retención a conse-

cuencia de la formación de los derivados benzoilados de aminas primarias es de 340 unidades, mientras que en la fase OV-25, la más polar de las seleccionadas, es de 605. En aminas secundarias y sus derivados benzoilados, $\delta b_{A,B}$ en la fase SE-30 toma un valor de 300 unidades frente a 680 en la fase OV-25.

- 6) En la serie de aminas primarias, el parámetro, a , es >100 en las fases SE-30 y OV-3 y se cumple la regla de Kováts en las fases OV-11 y OV-25, en las que $a \approx 100$.
- 7) Para una misma serie de benzamidas, la contribución de un grupo $-\text{CH}_2-$, ($\delta I_{-\text{CH}_2-}$), al índice de retención, aumenta, cuando lo hace la longitud de la cadena hidrocarbonada, decreciendo al aumentar la polaridad de la fase, hasta llegar a un término de la serie en el que, $\delta I_{-\text{CH}_2-}$, se acerca a 100 y no es función de la polaridad de la fase.

En la serie de N-alquil-benzamidas, $\delta I_{-\text{CH}_2-}$, entre los dos primeros términos de la serie toma los valores (39, 37, 35, 25, 20, 14) correspondientes a las fases SE-30 OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25. A partir del tercer término de la serie $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ toma los valores (96, 98, 97, 98, 97, 97).

- 8) La contribución de un grupo, $-\text{CH}_2-$, al índice de Kováts, en las N-ciclobenzamidas es >100 , no cumpliéndose por tanto la regla de Kováts. La diferencia entre los índices de retención de la N-cicloheptil y N-ciclohexil-benzamidas es de 130 unidades en la fase SE-30 y 151 en la OV-25, lo que indica que $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ depende de la polaridad de las fases.

- 9) En las benzamidas que poseen un heteroátomo en el ciclo tales como la N-pentametilen y N-tetrametilen-benzamidas, derivados benzoilados de la piperidina y pirrolidina respectivamente, se observa una clara desviación de la regla de Kováts aumentando con la polaridad de las fases, para estos compuestos δI_{-CH_2-} toma los valores 31, 24, 19, 10, 7, 3, correspondientes a las fases SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25 respectivamente.
- 10) La contribución al índice de Kováts de un ciclo saturado de seis átomos de carbono es menor que la de un anillo bencénico. Las diferencias entre las aportaciones al I de ambas estructuras son de 72, 88, 93, 115, 132, 157 unidades, enumeradas de menor a mayor polaridad de las fases. Se observa además que la contribución al I es función de la polaridad de las fases, dado el valor que toma el parámetro $\Delta\delta I=85$.
- 11) Los valores del parámetro δI para los compuestos N-Propil y N-Alil-benzamidas, (23, 17, 1, 8, 8, 6), obtenidos en las fases seleccionadas de menor a mayor polaridad, llevan a la conclusión de que la presencia de un doble enlace causa un pequeño descenso en el índice de retención, más acentuado en las fases menos polares SE-30 y OV-3.
- 12) En la serie de N-iso-alkil benzamidas, con respecto a la serie de N-alkil-benzamidas hay un descenso del índice de retención, causado por el efecto de ramificación de la cadena hidrocarbonada, sobre el mismo.
- 13) La posición del grupo, $-NH-CO-$, en un carbono secundario contribuye a un δI de carácter negativo, que aumenta en valor absoluto con la polaridad de las fases y con la longitud de cadena hidrocarbonada.

- 101.
- 14) Los índices de retención son mayores en las N-alquil-benzamidas, que en las N-N'-Dialquil-benzamidas con el mismo número de átomos de carbono, aumentando δI con la longitud de la cadena hidrocarbonada.
 - 15) La sustitución de un, -H, de la cadena hidrocarbonada por un grupo, -CH₃, en el mismo átomo de carbono donde se encuentra el grupo funcional -NH-CO-, produce un descenso del índice de Kováts, mayor en las fases más polares.
 - 16) La sustitución de un grupo -CH₃, en posición 2, 3, etc. dá lugar a un valor de δI positivo, con respecto al compuesto sin sustitución, y disminuye en valor absoluto con la polaridad de la fase. δI es mayor cuanto mayor sea la distancia entre el grupo -CH₃ y el grupo funcional -NH-CO-. Cuando la posición del grupo -CH₃ coincide con el número de átomos de carbono de la cadena principal, por ejemplo N-(4-metil)-butil-benzamida, δI toma un valor ≈ 100 y es constante en todas las fases ($\Delta\delta I = -1$).
 - 17) La sustitución de un grupo -CH₃, en el átomo de nitrógeno convirtiendo así una N-alquil-benzamida en N-N' metil-alquil benzamida, da lugar a un descenso en el índice de retención con respecto al compuesto de origen y por tanto el valor del parámetro δI es negativo.
 - 18) La adición de dos grupos -CH₃, en la cadena hidrocarbonada da lugar a valores positivos de δI en todas las fases seleccionadas, excepto en la fase más polar OV-25 para la que δI es negativo cuando la posición de los dos grupos -CH₃ es 1-3, 1-4 y 1-5.

δI disminuye en valor absoluto al aumentar la polaridad de las fases.

- 19) La sustitución de un -H del anillo aromático por un grupo metilo, $-\text{CH}_3$, da lugar a un incremento de I , mayor en posición 3 que en posición 2, analógicamente a lo que sucede en las N-alkil-benzamidas, la contribución al índice de retención de un grupo, $-\text{CH}_3$, es mayor cuanto mayor es su distancia al grupo funcional $-\text{NH}-\text{CO}-$. Tanto en la posición 2 como en la 3, δI no depende de la polaridad de la fase, los valores de $\Delta\delta I = \delta I_{\text{polar}} - \delta I_{\text{no polar}}$, son -2 y -4 respectivamente.
- 20) En la serie de N-alkil-benzamidas, el valor de la selectividad en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada, es constante a partir del tercer término de la serie, con lo cual es factible predecir índices de retención a partir de datos de selectividad. Lo mismo sucede para las series N- $\left[1-(n-1)\right]$ Dimetil-alkil y N-(1-3)Dimetil-alkil-benzamidas.

Para todas las series de benzamidas, S , se incrementa con la polaridad de las fases y el aumento de temperatura.

- 21) El parámetro, ΔI , para la serie N-alkil-benzamidas se mantiene constante en función del número de átomos de carbono en la fase OV-3 para todos los términos de la serie y a partir del tercer término en el resto de las fases, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25.

En la serie de N-N'-Dialquil-benzamidas, ΔI es constante para todos los términos de la serie en la fase OV-3 y a partir del quinto término en las fases restantes.

En todos los casos, ΔI se incrementa notablemente al aumentar la polaridad de las fases, para la serie N-alquil benzamidas, $\Delta I=86$ en la fase OV-3 y alcanza el valor 418 para la fase OV-25.

- 22) La contribución al parámetro ΔI , de un grupo $-\text{CH}_3$, disminuye a medida que la posición de dicho grupo se aleja del grupo funcional $-\text{NH}-\text{CO}-$. La presencia de dos grupos $-\text{CH}_3$ en posición 1-2 y 1-3 contribuye al ΔI con una aportación un poco menor que el doble de la debida a un grupo $-\text{CH}_3$ en el mismo átomo de carbono donde está situado el grupo funcional.

Contribuye también positivamente al valor de ΔI , la sustitución de un nuevo radical alquílico R' en el átomo de nitrógeno del grupo funcional, $\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{N}}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, el incremento se hace mayor al aumentar la R' polaridad de la fase y la longitud de cadena, hasta tomar un valor constante para el radical, R' , de cinco átomos de carbono.

La sustitución de un $-\text{H}$ aromático por un grupo $-\text{CH}_3$, no contribuye significativamente al valor de ΔI siendo menor en posición 3 que en posición 2, no es clara su dependencia con la polaridad de la fase.

- 23) La presencia de un doble enlace, de un ciclo saturado, heterociclo ó un anillo aromático contribuyen al valor de ΔI de modo positivo con respecto al ΔI de las N-alquil-benzamidas del mismo número de átomos de carbono y en todos los casos esta aportación positiva aumenta con la polaridad de las fases, como lo demuestra los valores que toma el parámetro $\Delta(\Delta I) = \Delta I_{\text{polar}} - \Delta I_{\text{no polar}}$.

- 24) BASANDOSE EN LAS CORRELACIONES, ESTRUCTURA MOLECULAR-DATOS DE RETENCION, OBTENIDAS A LO LARGO DE LA PRESENTE MEMORIA, SE HAN PREDICHO INDICES DE RETENCION A PARTIR DE DATOS DE SELECTIVIDAD. EN LOS CASOS DE SERIES DE BENZAMIDAS EN LAS QUE LA SELECTIVIDAD NO VARIA CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO Y CON DATOS OBTENIDOS PARA ΔI , LLEGANDO A LA CONCLUSION DE QUE SE CONSIGUEN RESULTADOS MAS PRECISOS UTILIZANDO EL METODO $I_p = I_n + \Delta I$, EXISTIENDO COINCIDENCIA ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y LOS CALCULADOS. NO OBSTANTE, LOS RESULTADOS SEGUN EL SISTEMA $I_p = S + 100N$, SON BUENOS Y DE GRAN INTERES POR LA SIMPLICIDAD DEL METODO DE CALCULO.

MERCAPTANOS, 2-4 DNFT y 2-4 DNFS.

- 25) La variación de I en función de la temperatura es lineal para las series 2-4 DNF-alquil-tioéteres y 2-4 DNF-alquil-sulfonas en todas las fases seleccionadas.

El parámetro $\delta I/dT$ también es positivo para todos los 2-4 DNFT y 2-4 DNFS estudiados. La polaridad de las fases no afecta de manera clara a este parámetro.

Para una misma fase, $\delta I/dT$ aumenta con la presencia de un anillo bencénico en los compuestos 2-4 DNF-benzil-tioéter y 2-4 DNF-benzil-sulfona ó un ciclo saturado en el 2-4 DNF-ciclohexil-tioéter y su correspondiente sulfona 2-4 DNF-ciclohexil-sulfona.

- 26) El coeficiente de proporcionalidad de la ecuación que rige la variación de I con la temperatura de ebullición, se desvía $-0,6$ unidades de la hipótesis de Kováts en la serie de n -mercaptanos y $\approx -1,4$ para sec-mercaptanos. La polaridad de la fase no afecta prácticamente al parámetro, A , de la correlación $I = AT_B + B$.
- 27) En las series 2-4 DNF-alquil-tioéteres y 2-4 DNF-alquil-sulfonas la variación de I en función de la longitud de cadena es lineal a partir del cuarto término de la serie, asimismo se encuentran alineados los términos de la serie n -mercaptanos.

La desviación de la regla de Kováts es mayor en los 2-4 DNF-sec-alquil tioéteres y 2-4 DNF-sec-alquil sulfonas que en los 2-4 DNFT y 2-4 DNFS de cadena lineal, en estos últimos el valor de, a , es ≈ 100 , decreciendo algo al aumentar la polaridad de la fase.

- 28) El parámetro $\delta a_{M,T}$, diferencia entre los valores de, a , en la correlación $I = an + b$, para n -mercaptanos y sus 2-4 DNFT correspondientes, es muy pequeño, del orden de 5 unidades e independiente de la polaridad de las fases.

$\delta a_{M,T}$ aumenta para los sec-mercaptanos y 2-4 DNF-sec-tioéteres alcanzando un valor de 38 unidades en la fase SE-30 y 42 en la OV-3.

El parámetro $\delta a_{T,S}$, diferencia entre los valores de, a , para 2-4 DNFT y 2-4 DNFS, es del mismo orden que $\delta a_{M,T}$ en el caso de n -mercaptanos y sus correspondientes 2-4 DNFT.

- 29) El parámetro $\delta b_{M,T}$, diferencia entre ordenadas en el origen de la correlación $I = an+b$ para mercaptanos y 2-4 DNFT, toma los valores, 835 en la fase SE-30 y 975 en la fase OV-3 para las series de cadena lineal. En las series sec-mercaptanos y 2-4 DNF-sec-alkil-tioéteres $\delta b_{M,T} = 950$ en la fase SE-30 y $\delta b_{M,T} = 1055$ en la OV-3, lo cual indica que el parámetro $\delta b_{M,T}$ depende de la polaridad de la fase y que la contribución al I por la formación de los derivados, 2-4 DNFT, es mayor para los compuestos de cadena ramificada.
- 30) El parámetro $\delta b_{T,S}$, diferencia del parámetro, b, entre 2-4 DNFT y 2-4 DNFS es muy pequeño en la fase no polar SE-30, aumentando con la polaridad de la fase hasta alcanzar un valor de 109 unidades en la fase OV-25, calculado $\delta b_{T,S}$ sobre las series 2-4 DNF-alkil-tioéteres y 2-4 DNF-alkil-sulfonas. Sin embargo para las series 2-4 DNF-sec-alkil-tioéteres y 2-4 DNF-sec-alkil-sulfonas $\delta b_{T,S}$ es notablemente mayor tomando el valor 66 en la fase SE-30, aumentando igualmente con la polaridad de las fases hasta alcanzar el valor de 214 unidades en la OV-25, lo cual indica que la formación de las 2-4 DNF-sec-alkil-sulfonas contribuye al aumento de I más actuadamente que en el caso de las 2-4 DNF-alkil-sulfonas de cadena lineal.

- 31) La contribución al I de un grupo $-\text{CH}_2-$, es > 100 para la serie de n-mercaptanos a partir del cuarto término de la serie.

En cuanto a los 2-4 DNF-alquil tioéteres y 2-4 DNF-alquil-sulfonas, $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ es < 100 hasta llegar al quinto término, a partir del cual $\delta I_{-\text{CH}_2-}$ se hace constante y próximo a 100, de manera más definida para los 2-4 DNFT que para 2-4 DNFS. La máxima desviación de la regla de Kóvats la sufren los 2-4 DNF-sec-alquil-tioéteres y sulfonas.

- 32) La contribución de un ciclo saturado al índice de Kováts en 2-4 DNFT, es de 25 unidades para la fase SE-30 aumentando con la polaridad de la fase hasta llegar a 89 en la OV-25. La contribución de un anillo bencénico es mayor, alcanzando δI un valor de 213 unidades en la fase OV-25.

El efecto contrario sucede en las 2-4 DNFS para las que, la contribución de un ciclo saturado al I es mayor que la de un anillo bencénico.

- 33) Comparando los índices de retención de los 2-4 DNFT y 2-4 DNFS con el mismo número de átomos de carbono e idéntica estructura en la cadena hidrocarbonada, los valores de δI son muy bajos, incluso negativo para los primeros términos de la serie normal, crecen con la polaridad de las fases hasta hacerse ≈ 100 en la fase OV-25.

La diferencia de índices entre 2-4 DNFT y 2-4 DNFS, δI , es mayor en el caso de cadenas ramificadas, tomando los valores (71, 109, 130, 154, 170, 189) en las fases SE-30, OV-3, OV-7, OV-11, OV-17 y OV-25 respectivamente, para los compuestos 2-4 DNF-isopropil-tioéter y 2-4 DNF-isopropil-sulfona. Valores semejantes se obtienen para los 2-4 DNF sec-alquil-tioéteres y sulfonas.

- 34) Los valores de selectividad para la serie 2-4 DNF-alquil-tioéteres decrecen al aumentar la longitud de cadena hidrocarbonada, alcanzando un valor constante a partir del cuarto término de la serie en la fase SE-30, del quinto término en las fases OV-3 y OV-7 y del sexto en las OV-17 y OV-25.

En la serie 2-4 DNF-alquil-sulfonas, S, adquiere un valor constante en todas las fases a partir del sexto término de la serie, excepto en la SE-30, para la cual S es constante a partir del quinto término.

En todas las fases seleccionadas, la selectividad se incrementa al aumentar la temperatura y la polaridad de las fases.

- 35) En la fase OV-3, el parámetro ΔI , es constante a partir del segundo término de la serie tanto en los 2-4 DNF-alquil-tioéteres como en las 2-4 DNF-alquil-sulfonas, en el resto de las fases ΔI es constante a partir del quinto término de la serie en ambos tipos de compuestos.

El parámetro ΔI depende claramente de la polaridad de las fases, aumentando al incrementarse ésta.

- 36) Basados en las correlaciones obtenidas, se han predicho índices de retención para 2-4 DNFT y 2-4 DNFS a diferentes temperaturas, en las fases seleccionadas, a partir de los parámetros S e ΔI . Los resultados en las fases polares deben manejarse con cautela, ya que vienen afectados de error en el cálculo, dado que ambos parámetros dependen marcadamente de la longitud de cadena en estas fases, no alcanzando un valor constante hasta llegar a términos altos de las series.

8. BIBLIOGRAFIA.

8. BIBLIOGRAFIA.

1. Wehrli, A., Kováts, E., *Helv. Chim. Acta.*, 42, 2709 (1959).
2. Rohrschneider, L., *Z. Anal. Chem.*, 170, 256 (1959).
3. Chovin, P., *J. Gas Chromatogr.*, 2, 83 (1964).
4. Rohrschneider, L., *Z. Anal. Chem.*, 18, 211 (1965).
5. Rohrschneider, L., *J. Chromatogr.*, 22, 6 (1966).
6. McReynolds, W.O., *J. of Chromatogr. Sci.*, 8, 685 (1970).
7. Shomburg, G., *J. Chromatogr.*, 14, 157 (1964).
8. Shomburg, G., *J. Chromatogr.*, 23, 1 (1966).
9. Shomburg, G., *Advances in Chromatography*, Vol. 6. Marcel Dekker. Inc: New York 1968. pag. 211-245.
10. Groenendijk, H., *Chromatographia*, 1, 472 (1968).
11. Shomburg, G., Henneberg, D., Ziegler, E., Vortrag zur Cleveland Conference en Analytical Chemistry and Spectroscopy. Marzo 1970.
12. Evans, M.B., Smith, J.F., *J. Chromatogr.*, 6, 293 (1961).
13. Evans, M.B., Smith, J.F., *J. Chromatogr.*, 5, 300 (1961).
14. Evans, M.B., Smith, J.F., *J. Chromatogr.*, 8, 303 (1962).
15. Du Bellay, M.G. y Serpinet, J., "Séparation immédiate et Chromatographie.", 1961, pag. 307-318, ed. J. Tranchant JISIC. Junio 1961.

16. Issoire, J. y Chaput, L., Chimie Analytique., 43, 313-320 (1961).
17. Lindsay Smith, J.R. y Waddington, D.I., Anal. Chem., 40, 522 (1968).
18. Contour, J.P., Pannetier, G. y Tranchant, J., Bull. Soc. Chim. France, 2962 (1967).
19. Nelson, J. y Milun, A., Chem. and Ind., pag 663-664 (1960).
20. Parker, K.D., Fontan, C.R. y Kirk, P.L., Anal. Chem., 34, 1345 (1962).
21. Metcalfe, L.D. y Schmitz, A.A., J. of Gas Chromatogr., 2, 15 (1964).
22. Smith, E.D. y Radford, R.D., Anal. Chem., 33, 1160 (1961).
23. Simonaitis, R.A. y Guvernator, G.C., J. Gas Chromatogr., 5, 49 (1967)
24. O'Donell, J.F. y Mann, K., Anal. Chem., 36, 2097 (1968).
25. Lorenzo, A.D. y Russo, G., J. Gas Chromatog., 6, 509 (1968).
26. Hantzsch, S., Talanta, 13, 1247 (1966).
27. Lindsay Smith, J.R. y Waddington, D.J., Anal. Chem., 40, 522 (1968).
28. Golovnya, R.V. Mironov, G.A. y Zohuravleva, I.L., J. Anal. Chem. URSS., 22, 804 (1966).

29. Golovnya, R.V., Mironov, G.A. y Agdullina, R.M.,
J. Anal. Chem. URSS, 23, 663 (1968).
30. Gascó, L., Valverde, F. y Barrera, R., Química Analítica, Vol 25, nº 6 pag. 197 a 202.
31. Irvine, W.J. y Saxby, M.J., J. Chromatogr., 43, 129 (1969).
32. Barrera, R., Gascó, L., Anal. Chem. Acta., 61, 253-264 (1972).
33. Novák, J., Janák, J., Anal. Chem., 38, 265 (1966).
34. Evans, M.B., Smith, F., J. Chromatogr., 30, 325 (1967)
35. Joachin Klein and Widdecke, J. of Chromatogr., 129, 375 (1976).
36. Chovin, P. y Lebbe, J., J. Gas Chromatog., 4, 37 (1966).
37. Evans, M.B., J. Chromatogr. 11, 401 (1963).
38. Littlewood, A.B., J. Gas Chromatog., 1, 16 (1963).
39. Rohrschneider, L., Z. Anal. Chem., 170, 256 (1959).
40. Rohrschneider, L., J. Chromatogr., 17, 1 (1965).
41. Rohrschneider, L., J. Chromatogr., 22, 6 (1966).
42. Rohrschneider, L., Zeit. Anal. Chem., 236, 149 (1968).
43. Lowry, S.R. and Woodruff, H.B., J. of Chromatogr. Sci., 14, 129 (1976).
44. Chastrette, M., J. Chromatogr. Sci., 14, 357 (1976).
45. Jhon, M. Kong and Hawkes, J., J. of Chromatogr. Sci., 14, 279 (1976).

46. Reinbold, B.L. y Risby, T.H., J. of Chromatogr. Sci., 13, 372 (1975).
47. Pías, J., Tesis Doctoral. Madrid. 1972.
48. Pías, J. y Gascó, L., Report JEN, 319 (1975). Madrid.
49. Evans, H.B. y Smith, J.F., J. Chromatogr., 28, 272 (1967).
50. Pías, J.B., Tesis Doctoral. Madrid. 1972.
51. Kallen, J., Heilbronner, E., Helv. Chim. Acta., 43, 489 (1960).
52. Vilkas, M. y Abraham, N., Bull. Soc. Chim. France., 1960 pag. 422.
53. Zubik, W.J. y Conner, A.Z., Anal. Chem., 32, 912 (1960).
54. Bohemen, J. y col., J. Chem. Soc., 1960 pag. 2444.
55. Bombaugh, K.J., J. Chromatogr., 11, 27 (1963).
56. Perret, R.H. y Purnell, J.H., J. Chromatogr., 7, 455 (1962).
57. Urone, P. y Parcher, M., J. Gas Chromatogr., 3, 35 (1965).
58. James, A.T., Martin, A.J.P., Biochem. J., 52, 238 (1952).
59. Liberti, A., "Gas Chromatography", 1958, Ed. Academic Press, Nueva York, pag. 23.
60. Zlafkis, A., Ling, S.Y. y Kaufman, Anal. Chem., 31, 945 (1959).

61. Jones, W.C., Jr., US 3.047 992, 7 Agosto (1962).
62. Ottenstein, D.M., J. Gas Chromatogr., 1, 11 (1963).
63. Kirkland, J.J., 5 th Intern Symposium on Gas Chromat. 1964. Brighton.
64. Onaka, T., Okamoto, J., Chem. and Pharm. Bull., 10, 757 (1962).
65. Osmerod, E.G. y Scott, R.P.W., J. Chromatogr., 2, 65 (1959).
66. Vandenneuvel, W.J., Gordiner, W.L. y Horning, E.C., 19 th Meeting Southwest Reg. Meeting A.C.S. Houston. Texas (1963).
67. Knight, H.S., Anal. Chem., 30, 2030, (1958).
68. Grub, K., Helv. Chim. Acta., 48, 1362 (1965).
69. Huber, J.P.K., y Keulemans, A.J.M., J. Gas Chromatogr., 1, 28 (1963).
70. Gerrard, W., Hawkes, S.J., Mooney, E.F., "Gas Chromatography" 1960, ed. RPW. Scott Butterworths. Sci. Publ. Washington 1960, pag. 199.
71. Gascó, L., Tesis Doctoral, Madrid, 1964.
72. Pías, J.B., Tesis Doctoral, Madrid, 1972.
73. Takács, J., Rothenbauer, M. y Olacsi, I., J. of Chromatogr., 42, 19 (1969).
74. Molner, E.B., Moritz, P. y Takács, J., J. of Chromatogr., 66, 205 (1972).

75. Chovin, P. y Lebbe, J., J. Gas Chromatogr., 4, 37 (1966).
76. Rijks, J.A., Tesis Doctoral. Eindhoven, 1973.
77. Soják, L., Hrivnák, J., Majer, P., Janak, J., Anal. Chem., 45, 293 (1973).
78. Hively, R.A. y Hinton, R.E., J. Gas Chromatogr., 6, 203 (1968).
79. Soják, L. y Hrivnak, J., Ropa Uhlic., 11, 361 (1969).
80. Soják, L., Jának, J., Rijks, J.A., J. Chromatogr., 138, 119 (1977).
81. Kóvats, E., Helv. Chim. Acta, 4, 1915 (1958).
82. Soják, L., Krupcik, J., Tosarik, K. y Janak, J., J. of Chromatogr., 65, 93 (1972).
83. Soják, L., Krupcik, J., Rijks, J., Chromatogr., 7, 26 (1974).
84. Rohrschneider, L., Z. Anal. Chem., 18, 211 (1965).
85. Zulaika, J., Guiochon, G., Bull. Soc. Chim. France, 1, 242 (1963).
86. Martín, J., Gascó, L., Anal. Chim. Acta., 50, 315 (1970).
87. Zarazir, D., Chovin, P., Guiochon, G., Chromatogr., 3, 180 (1970).
88. Jonás, J., Janák, J., Kratochvil, N., J. Gas Chromatogr., 4, 332 (1966).
89. Kováts, E., Z. Anal. Chem., 181, 351 (1961).

90. Loewenguth, J.C., Meth. Phys. Anal. 4, 41 (1968).
91. Shomburg, G., Chromatogr., 4, 286 (1971).
92. Ladon, A.W., J. Chromatogr., 99, 203 (1974).
93. Soják, L., Krupcik, J., Janák, J., J. Chromatogr., 65, 93 (1972).
94. Papazova, D., Dimov, N., J. Chromatogr., 137, 259 (1977).
95. Papazova, D., Dimov, N., J. Chromatogr., 137, 265 (1977).
96. Papazova, D., Dimov, N., J. Chromatogr., 119, 109 (1976).
97. Shelden, D., y Randall, C., J. of Chromatogr. Sci., 13 5, (1975).
98. Cook, L.E. y Raushell, F.M., J. Chromatogr., 65, 556 (1972).
99. Gascó, L., "Teoría y práctica de la cromatografía en fase gaseosa". Ed. JEN, Madrid, 1969, pag. 95.
100. Pías, J., Gascó, L., Química Analítica, 19, nº 6 pag 354.
101. Korol, A.N., J. of Chromatogr., 129, 125 (1976).
102. Laub, R.J., Purnell, H.J., J. of Chromatogr., 134, 249 (1977).
103. Firpo, G., Gassiot, M. Martin., J. of Chromatogr., 117, 105 (1976).
104. Jacques, R., Chretien y Jacques. E. Dubois., J. of Chromatogr., 126, 171 (1976).

105. Loewenguth, J., Meth. Phys. Anal., 4, 41 (1968).
106. Tackás, J.M., J. Chromatogr. Sci., 11, 210 (1973).
107. Tackás, J.M. y Králik, D., J. of Chromatogr., 50, 379 (1970).
108. Tackás, J.M., Táfas, Z.S., Bernáth, I., Fischer, A., J. of Chromatogr., 67, 203 (1971).
109. Tackás, J.M., Kocsi, E., Garamvölgyi, E., Eckhard, E., Lombosi, T. y Nyiredy, S.Z., J. of Chromatogr., 81, 1 (1973).
110. Shomburg, G. y Dielman, G., J. Chromatogr. Sci., 11, 151 (1973).
111. Luisetti, R.V. y Yunes, R.A., J. Chromatogr. Sci., 9, 624, (1971).
112. Vernon, F., J. of Chromatogr., 87, 29 (1973).
113. Paris, C. y Alexandre, P., J. Chromatogr. Sci., 10, 402 (1972).
114. Randall Clark C. Dwayne, J., Anal. Chem., 49, 912 (1977).
115. Yasuyuki Hoshika., Anal. Chem., 49, 541, (1977).
116. Martin, J.B., J. Pharm. Sci., 61, 1235 (1972).
117. Moffat, A.C., J. of Chromatogr., 66, 255 (1972).
118. Weston, R.E. y Wheals, B.B., Analyst., 95, 680 (1970).
119. Day, E.W. y Golab, T., Anal. Chem., 38, 1053 (1966).

120. Kawai, S. y Tanura, Z., Chem. Pharm. Bull., 16, 409 (1971).
121. Chayter, J.P., Crathorne, B., J. of Chromatogr., 70, 141 (1972).
122. Neurath, G., Lüttich, W., J. of Chromatogr., 37, 205 (1968).
123. Scoggins, M.W., J. Chromatogr. Sci., 13, 146 (1975).
124. Scoggins, M.W., J. Chromatogr. Sci., 10, 678 (1972).
125. Vigderganz , M.S., Chromatogr., 9, 548 (1976).
126. Korol, A.N., J. of Chromatogr., 129, 125 (1976).
127. West, H., J. Chromatogr. Sci., 14, 339 (1976).
128. Golovnya, R.V., Arsenyev, Y.U., J. of Chromatogr., 69, 79 (1972).
129. David Pearson, C., J. Chromatogr. Sci., 14, 154 (1976).
130. Golovnya, R.V., Garbuzov, V.G., Chromatogr., 8, 265 (1975).
131. Gascó, L., Barrera, R., Anal. Chim. Acta., 61, 253 (1972).
132. Korolczuk, J., Daniewski, M., J. of Chromatogr., 100, 165 (1974).
133. Saha, N.C., Jain, S.K., Dua, R.K., Chromatogr., 10, 368 (1977).

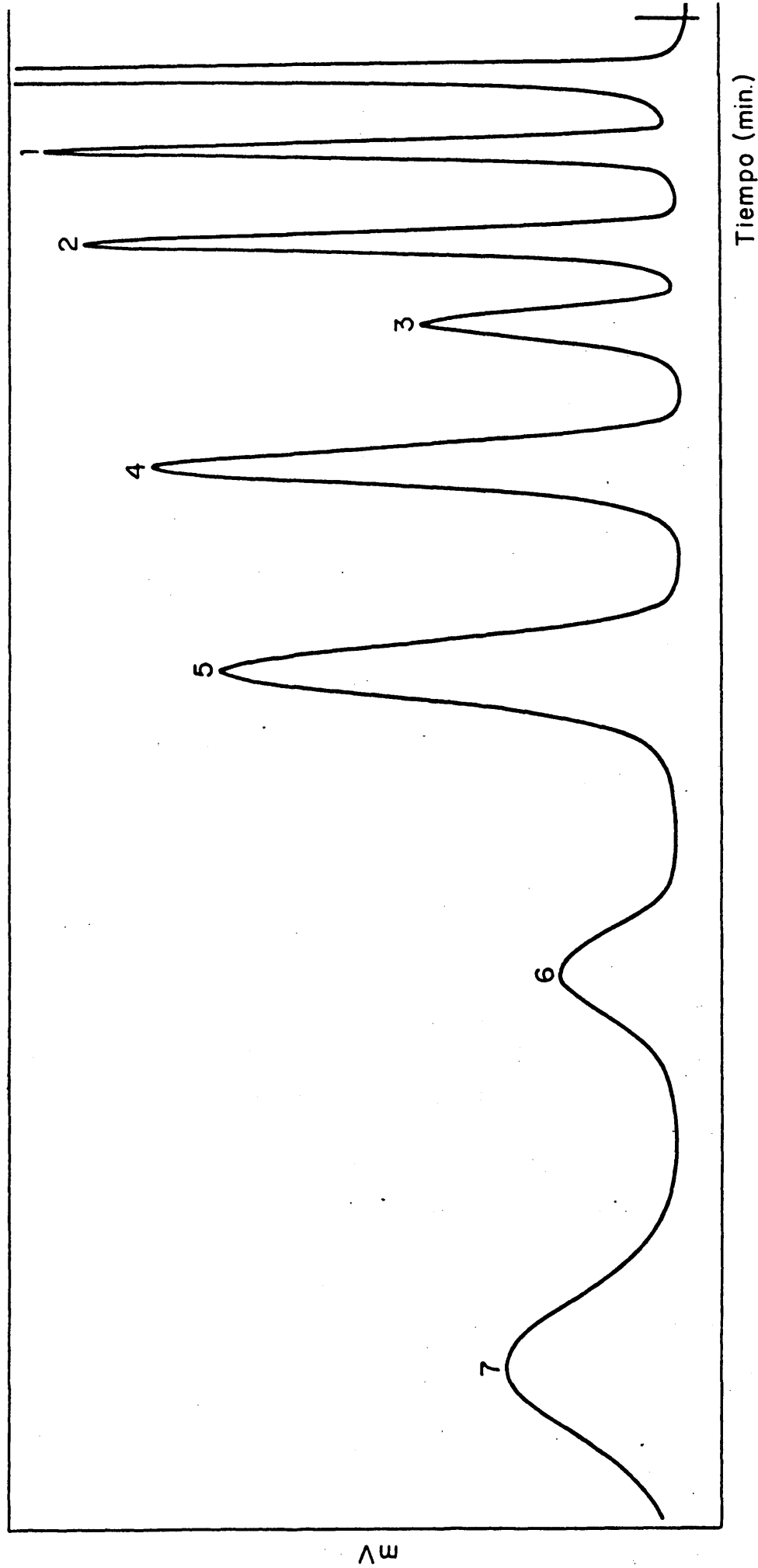
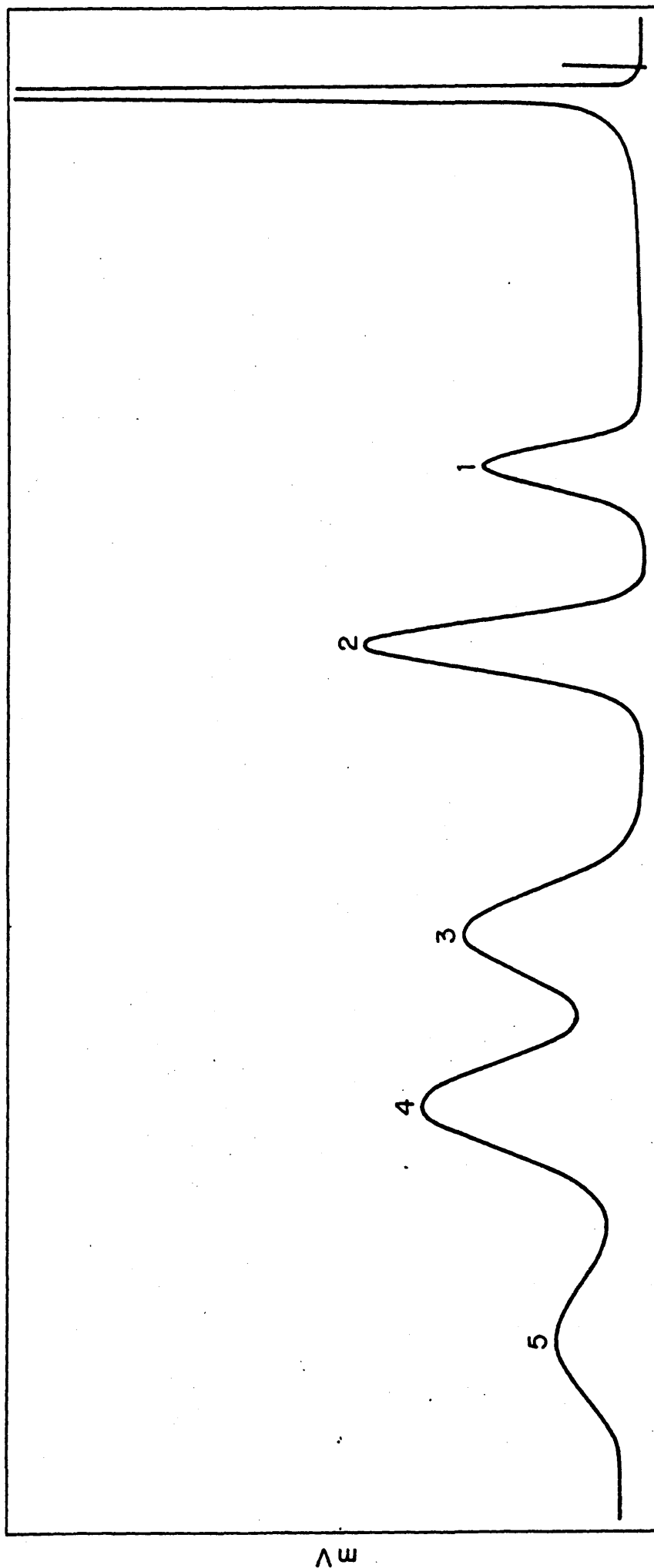


FIG. 1.- CROMATOGRAMA DE UNA MEZCLA DE BENZAMIDAS Y PARAFINAS EN COLUMNA DE OV-25 AL 5% TEMPERATURA 180°C

1.- Heptadecano 2.- N-Etil-benzamida 3.- N-Propil-benzamida 4.- N-Butil-benzamida 5.- N-Pentil-benzamida 6.- N-Hexil-benzamida 7.- Tricosano.



Tiempo (min.)

FIG. 2.- CROMATOGRAMA DE UNA MEZCLA DE BENZAMIDAS Y PARAFINAS EN COLUMNA DE OV-25 AL 5%. TEMPERATURA 180°C.

1.- Docosano 2.- N-Ciclohexil-benzamida 3.- Tetracosano 4.-N-Cicloheptil-benzamida 5.- Pentacosano.

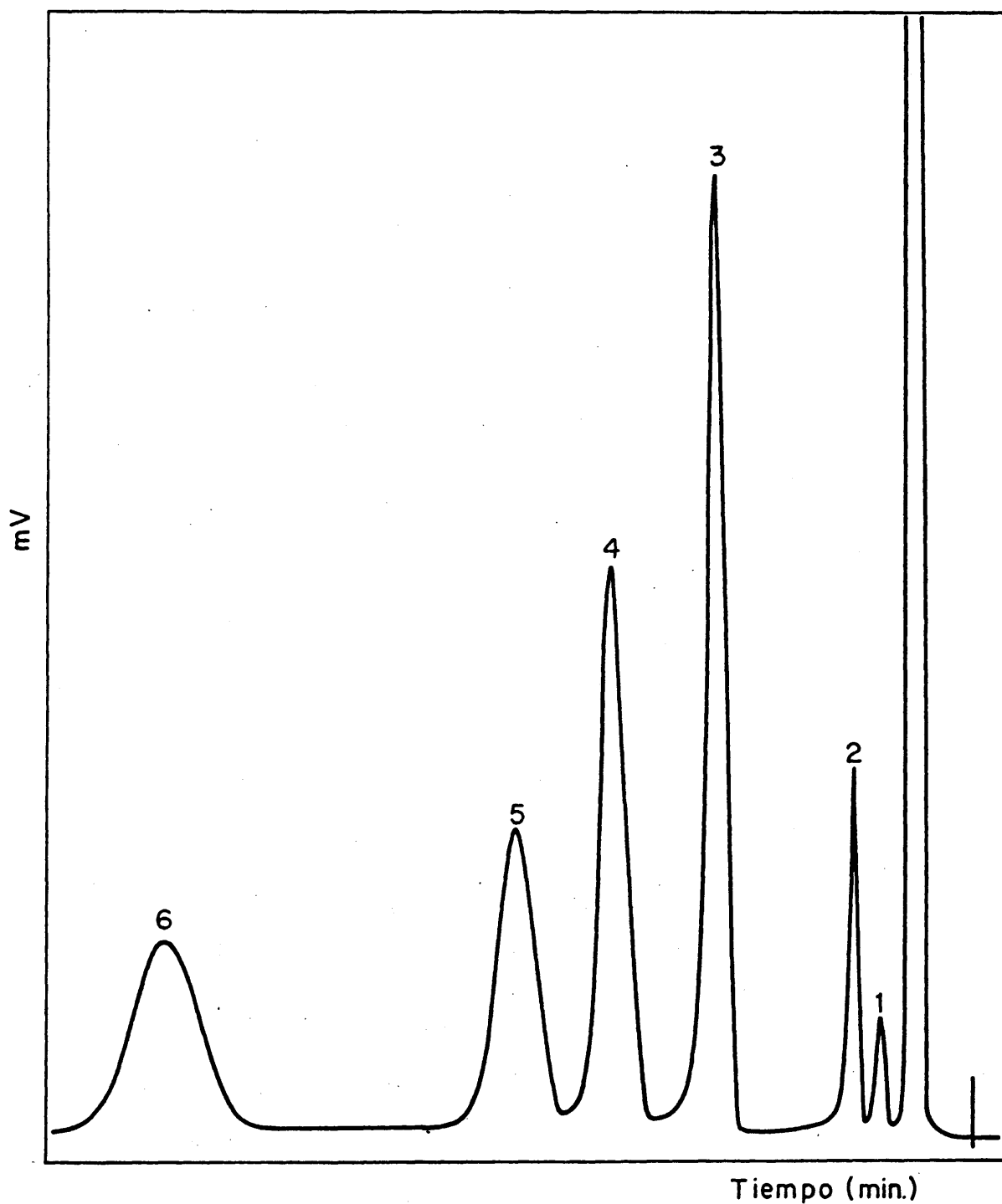


FIG.3.- CROMATOGRAMA DE UNA MEZCLA DE BENZAMIDAS Y PARAFINAS EN COLUMNA DE OV-7 AL 5%. TEMPERATURA 180°C.

1.- Pentadecano 2.- N-Isopropil-benzamida 3.-N-N'-Metil-butil-benzamida 4.- N-Isopentil-benzamida 5.- N-(1-3)-Dimetil-pentil-benzamida 6.- Eicosano.

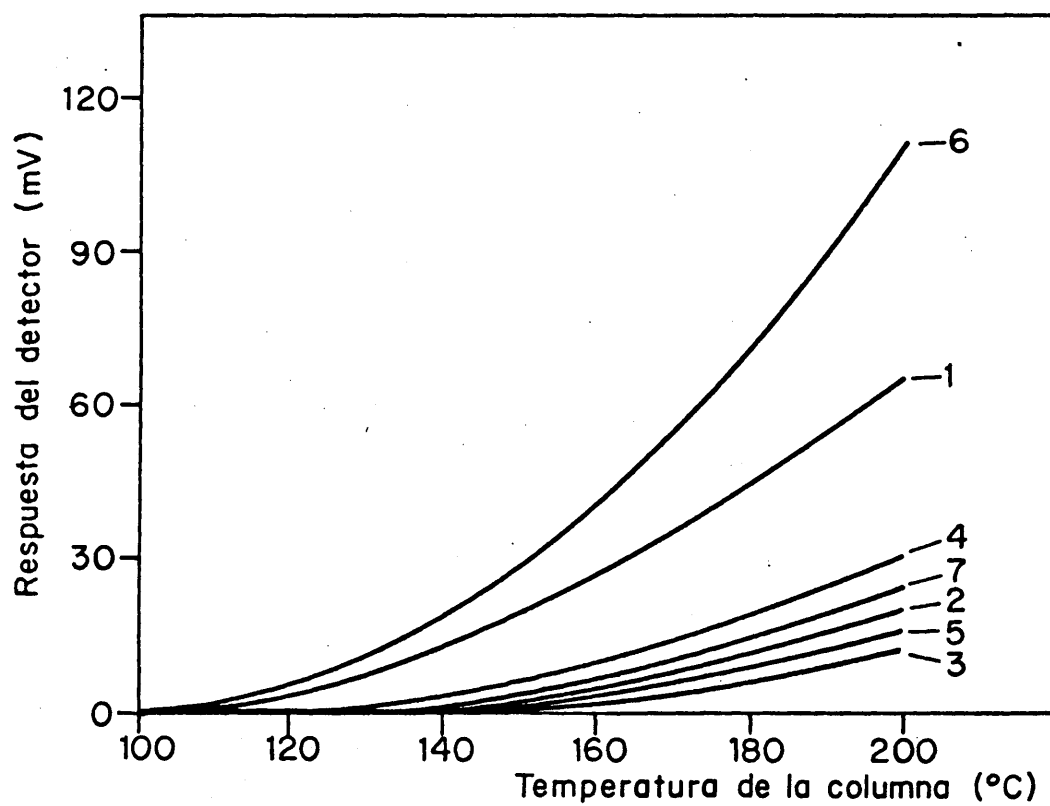


FIG.5.- CURVAS DE ARRASTRE EN COLUMNAS AL 5%.
CHROMOSORB G "HP" 80-100 MALLAS.

1.- SE-30 2.- OV-1 3.- OV-3 4.- OV-7
5.- OV-11 6.- OV-17 7.- OV-25.

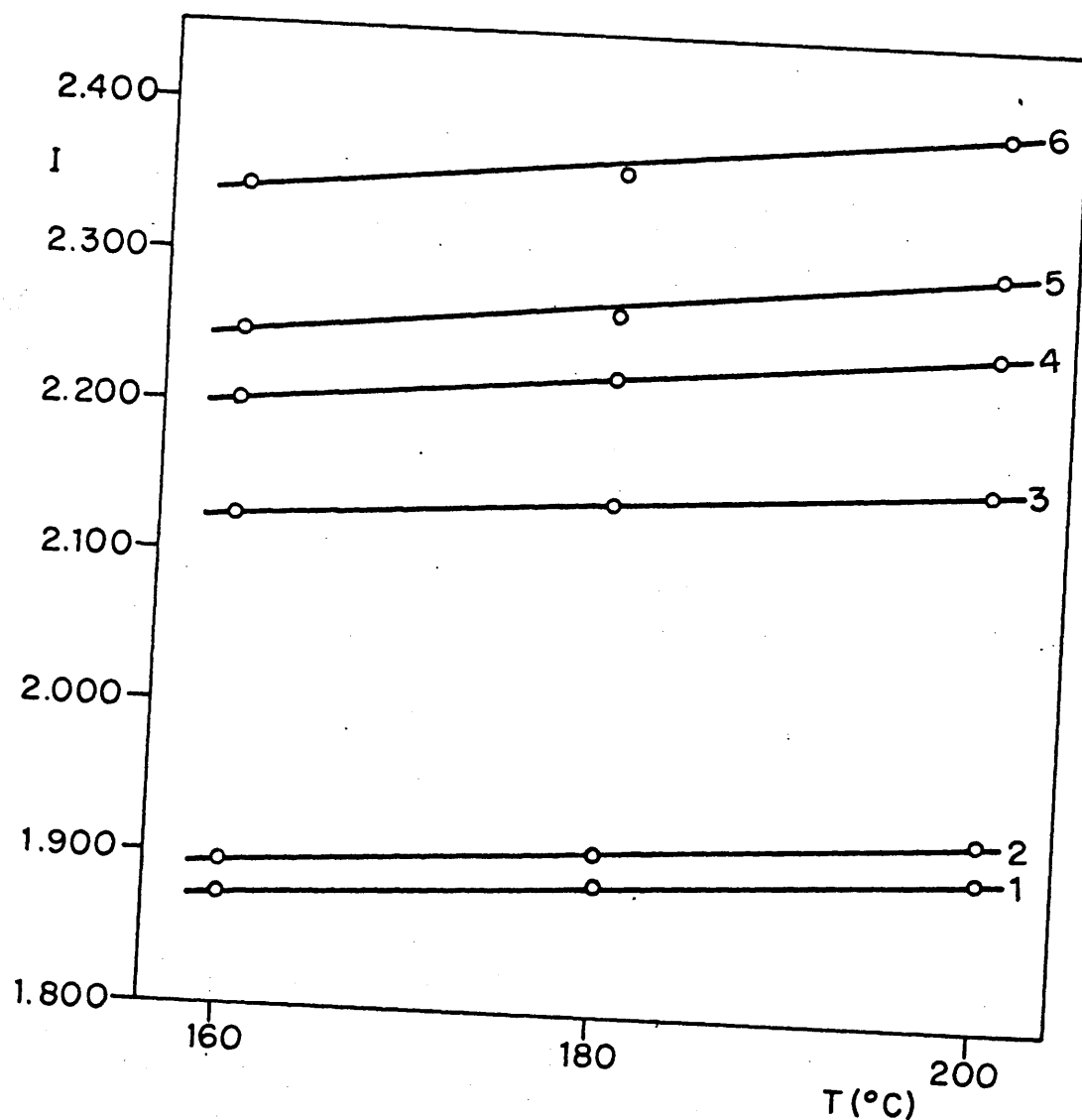


FIG. 6.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION
CON LA TEMPERATURA EN COLUMNA DE OV-11

- 1.- N-Isopropil-benzamida 2.- N-N'-
Bis(2-Metil-alil)-benzamida
3.- N-N'-Dipentil-benzamida 4.- N-Ci-
clohexil-benzamida 5.- N-N'-Isopro-
pil-benzil-benzamida 6.- N-(3-metil)-
benzil-benzamida.

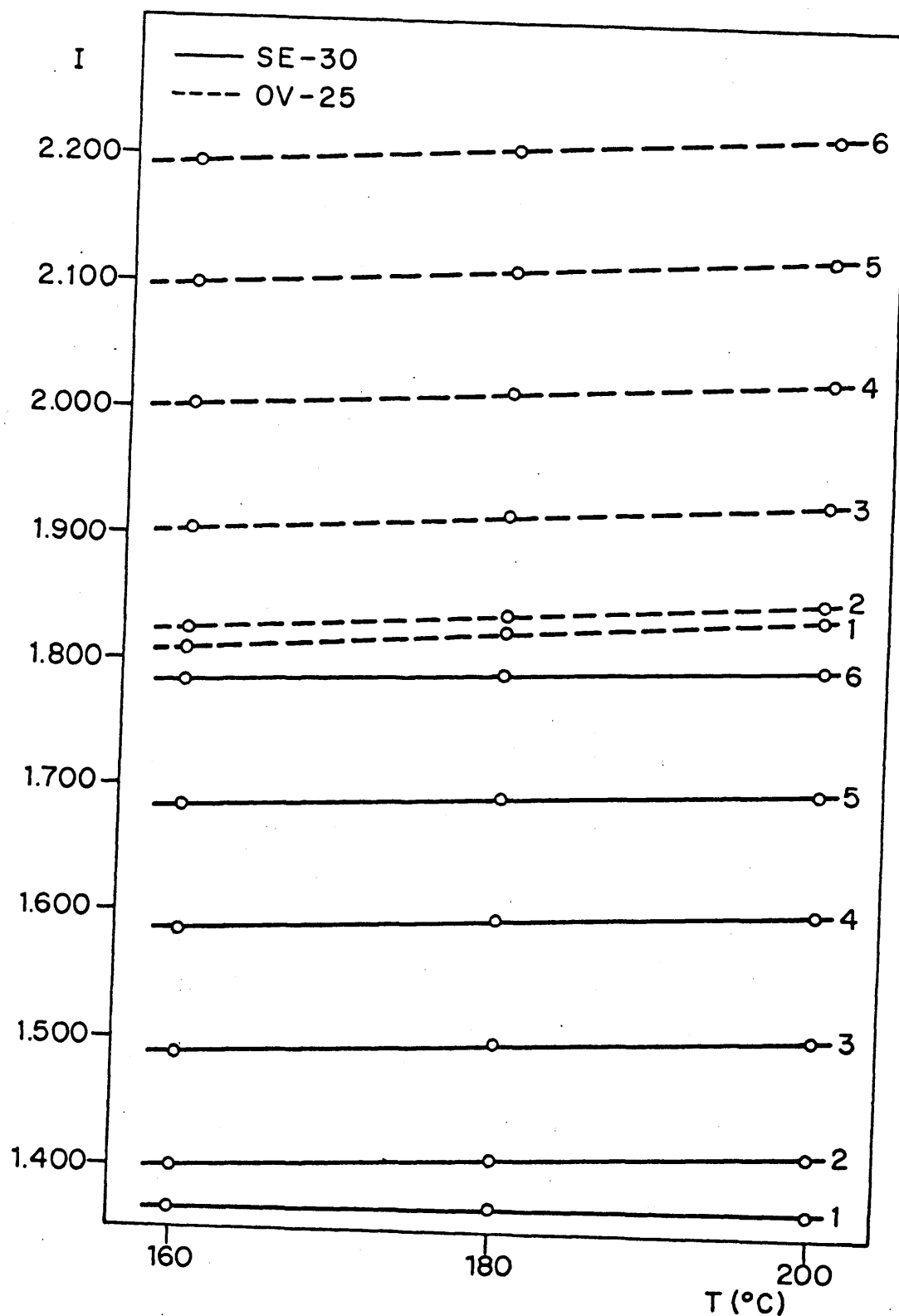


FIG.7.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON LA TEMPERATURA PARA N-ALQUIL-BENZAMIDAS EN COLUMNAS DE SE-30 y OV-25.

1.- Metil 2.- Etil 3.- Propil 4.- Butil
 5.- Pentil 6.- Hexil.

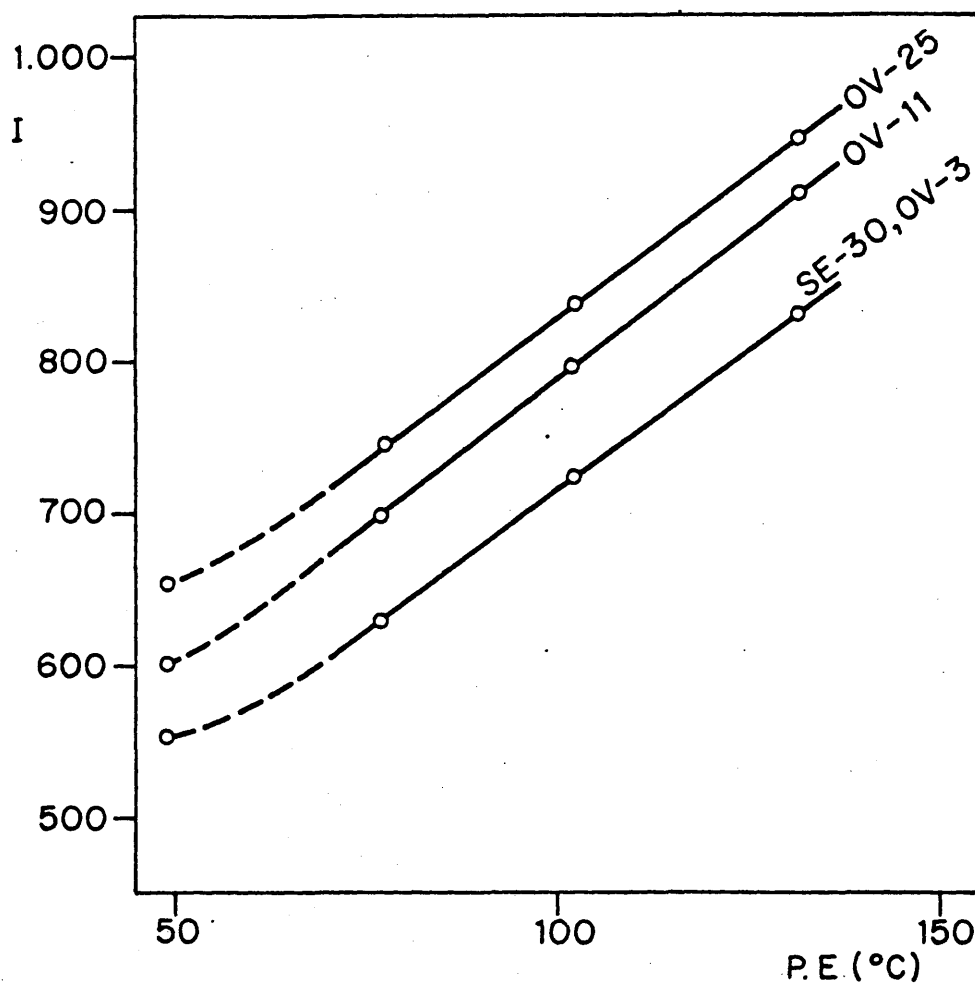


FIG.8.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION
CON EL PUNTO DE EBULLICION PARA AMINAS
PRIMARIAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 160°C

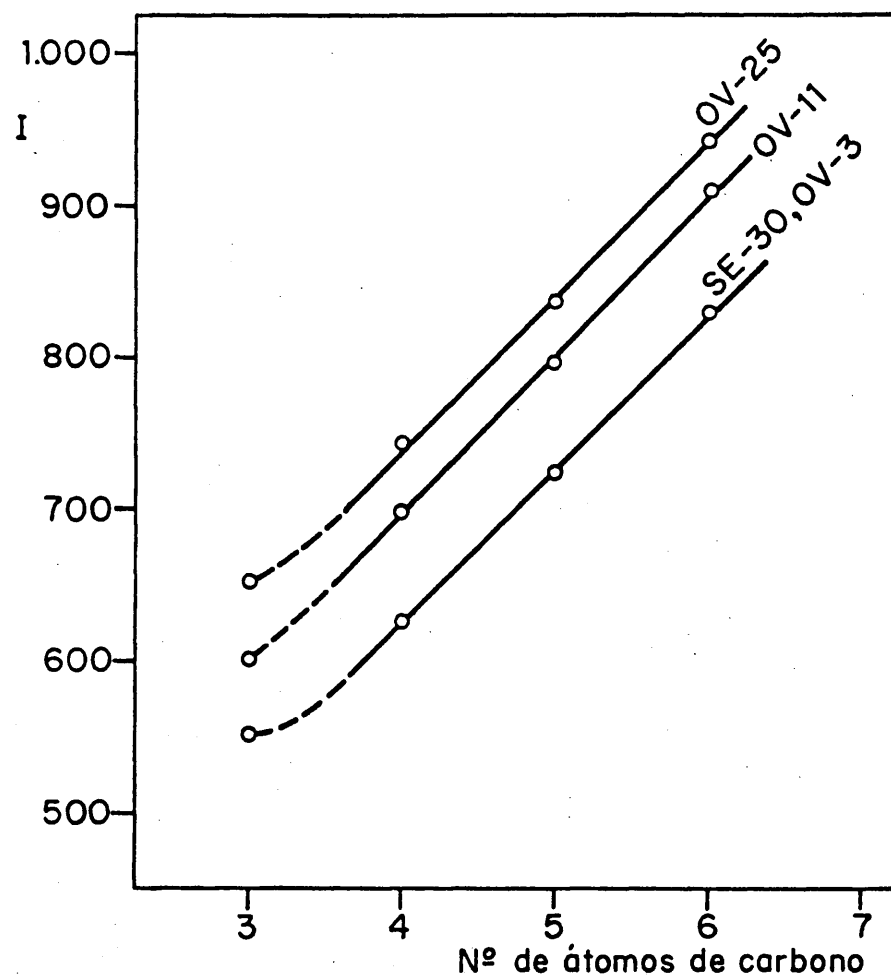


FIG.9.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETEN
CION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE
CARBONO PARA AMINAS PRIMARIAS EN
DIFERENTES COLUMNAS A 160°C.

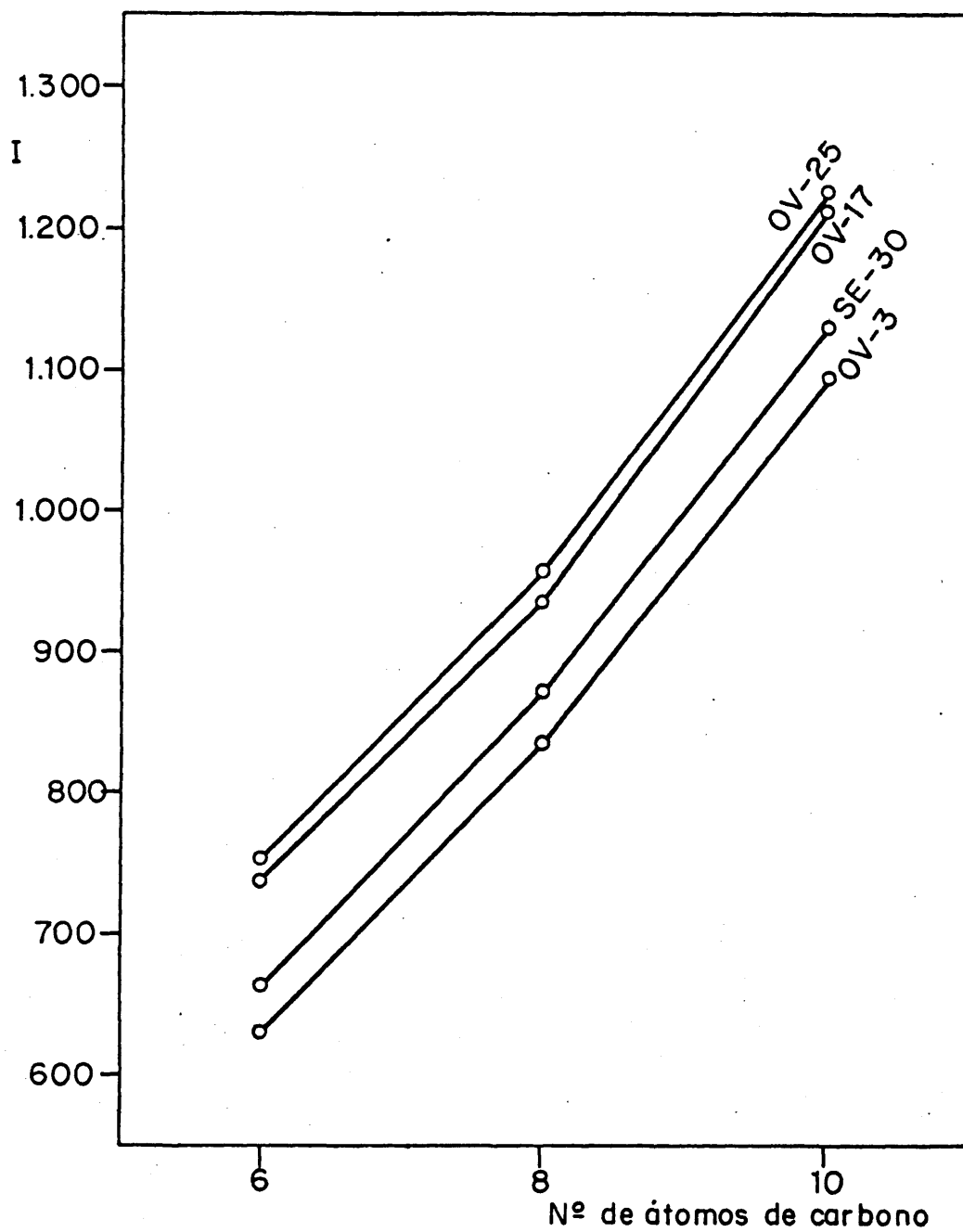


FIG.10.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA AMINAS SECUNDARIAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 160°C

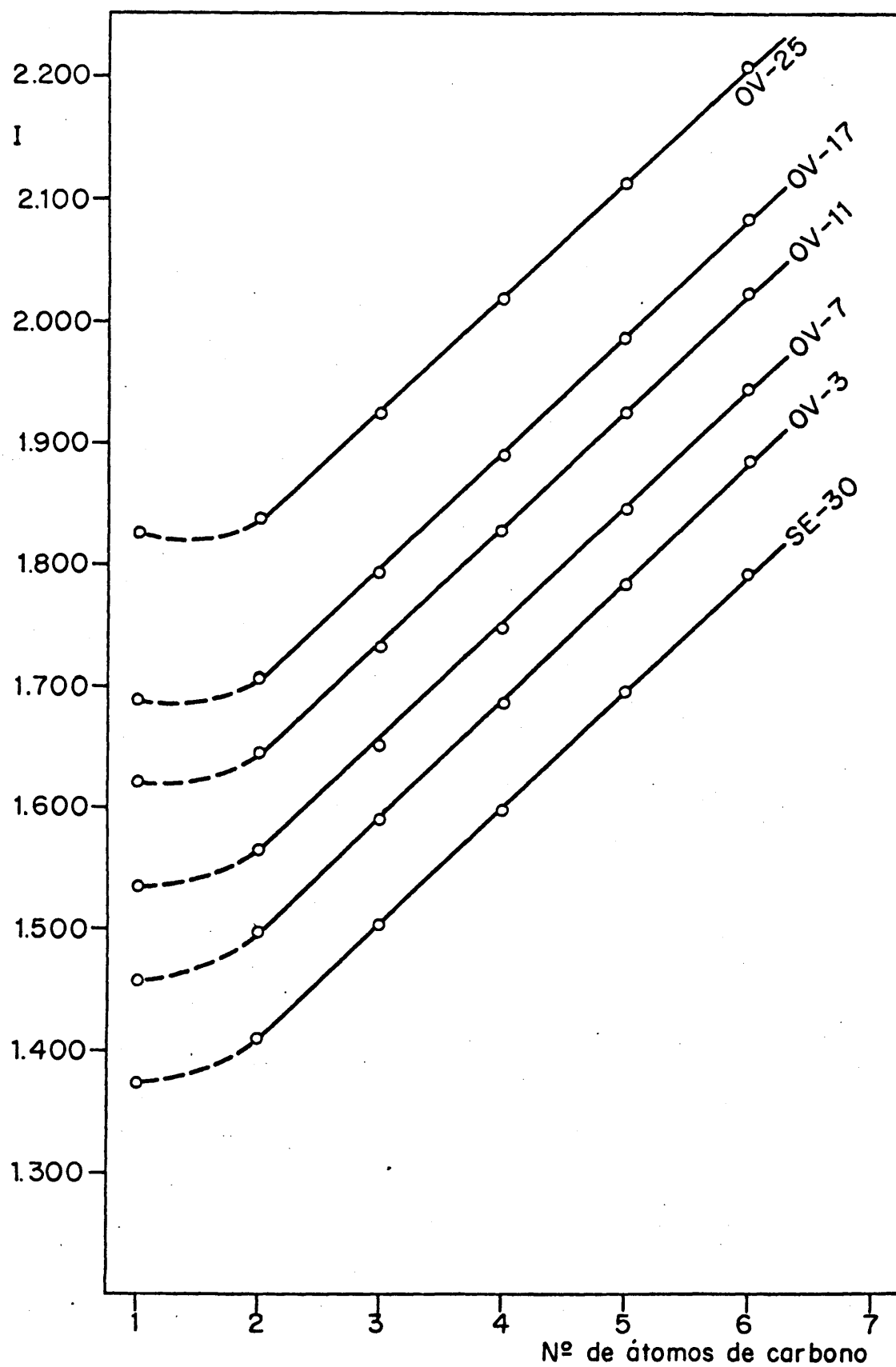


FIG. 11.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA N-ALQUIL-BENZAMIDAS EN DIFERENTES COLUMNAS.

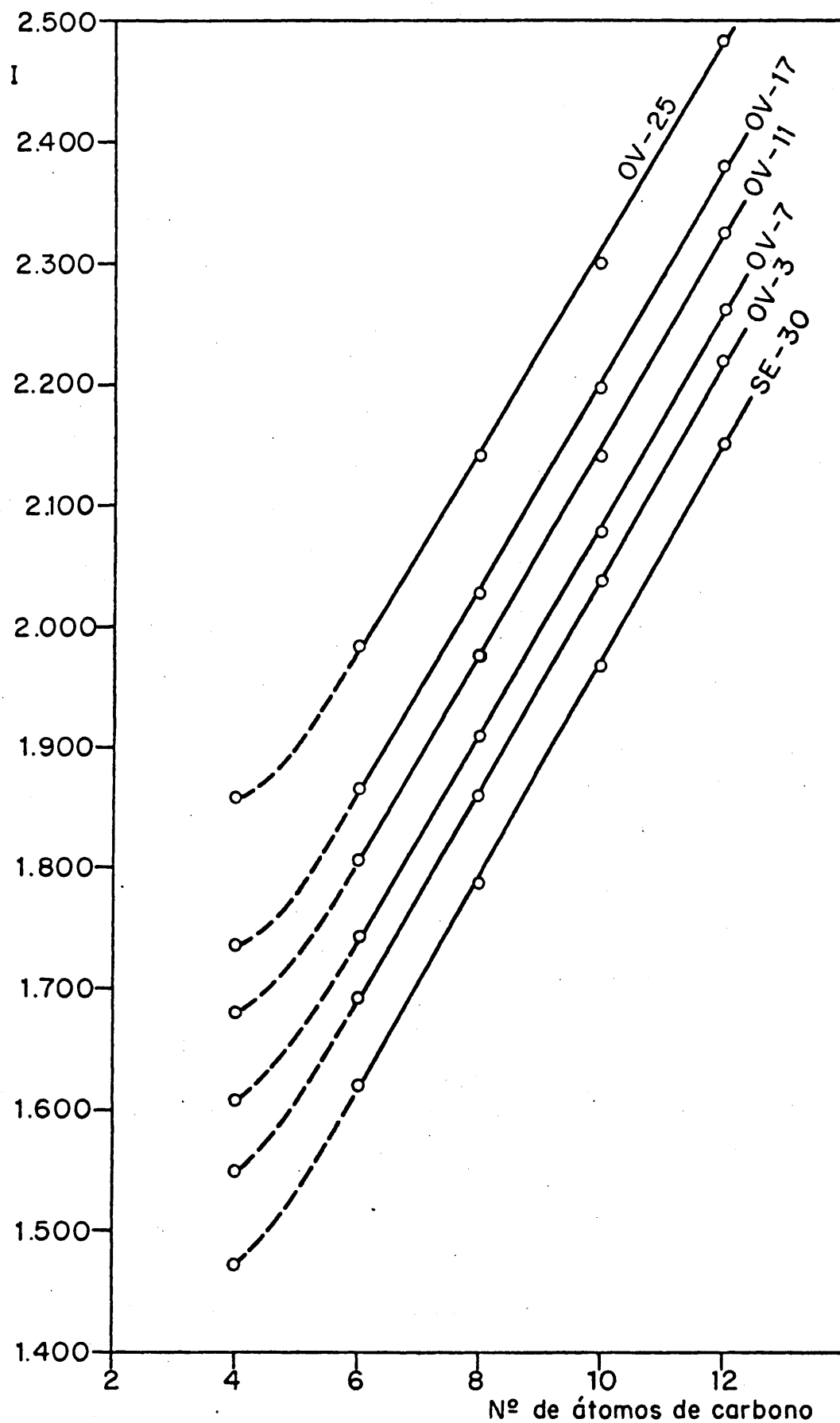


FIG.12.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA N-N'-DIALQUIL-BENZAMIDAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 180°C.

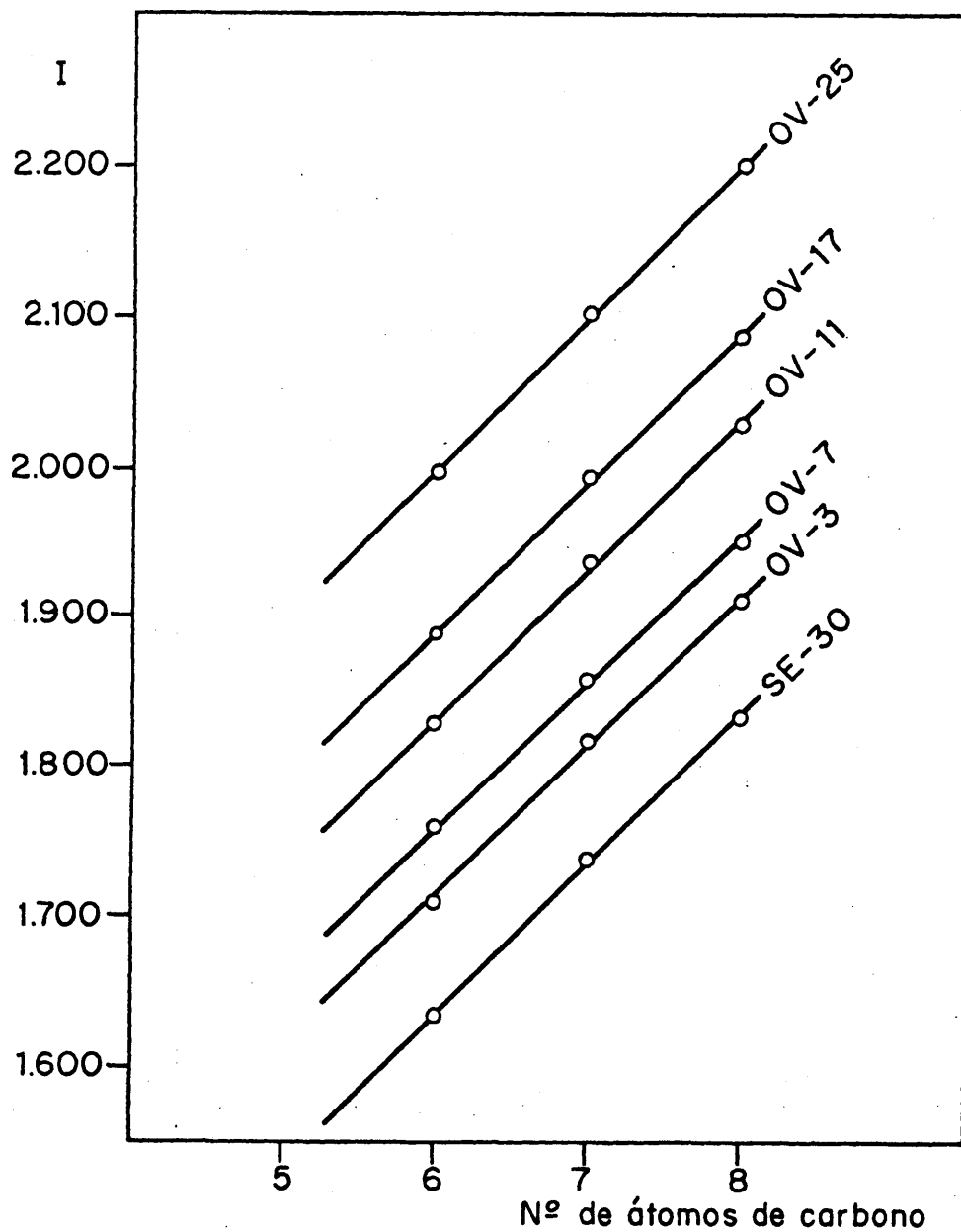


FIG. 13.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA N-[1-(n-1)]-DIMETIL-ALQUIL-BENZAMIDAS EN DIFERENTES COLUMNAS

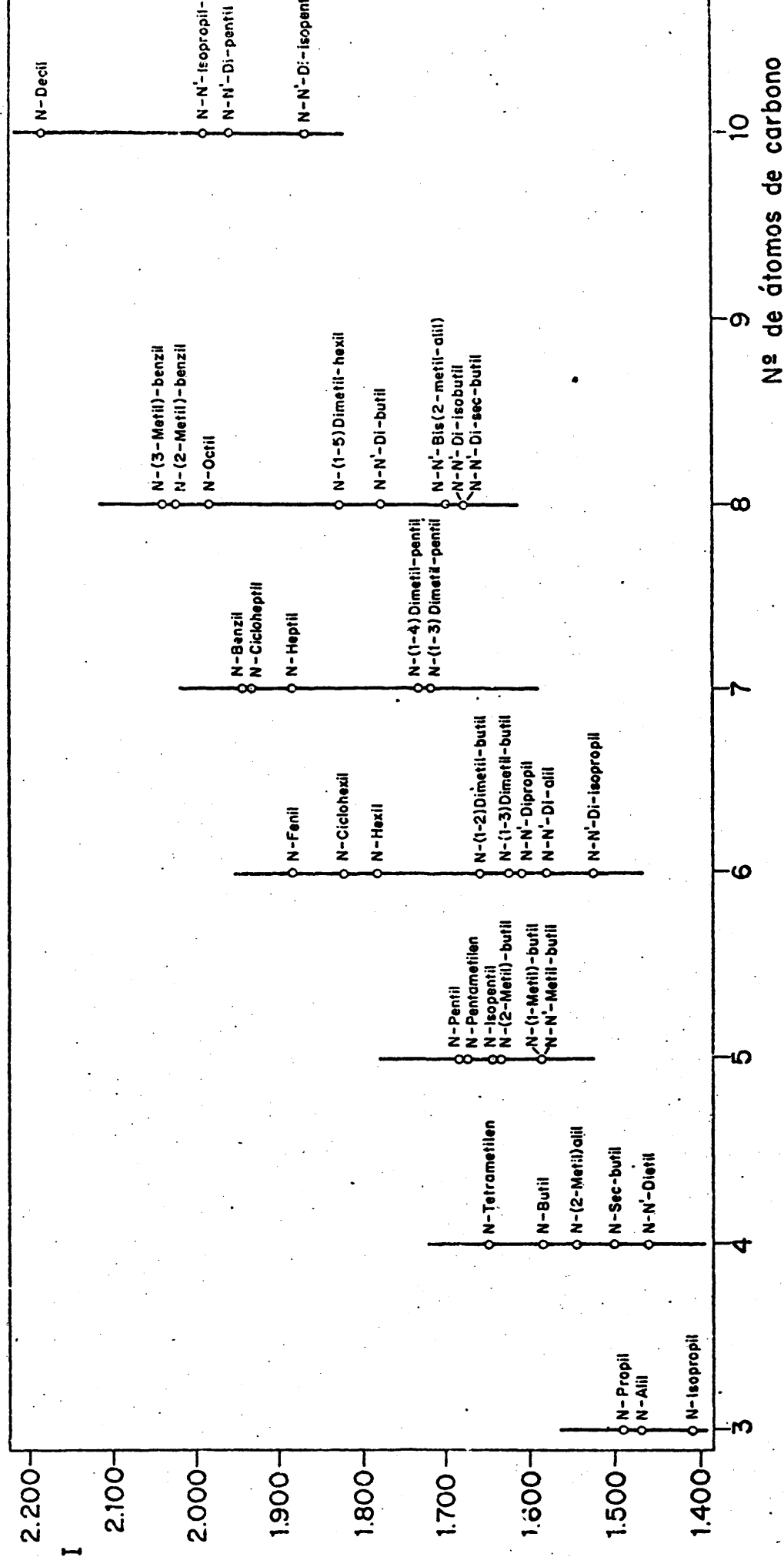


FIG.14.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA VARIAS BENZAMIDAS EN COLUMNA DE SE-30 A 160°C.

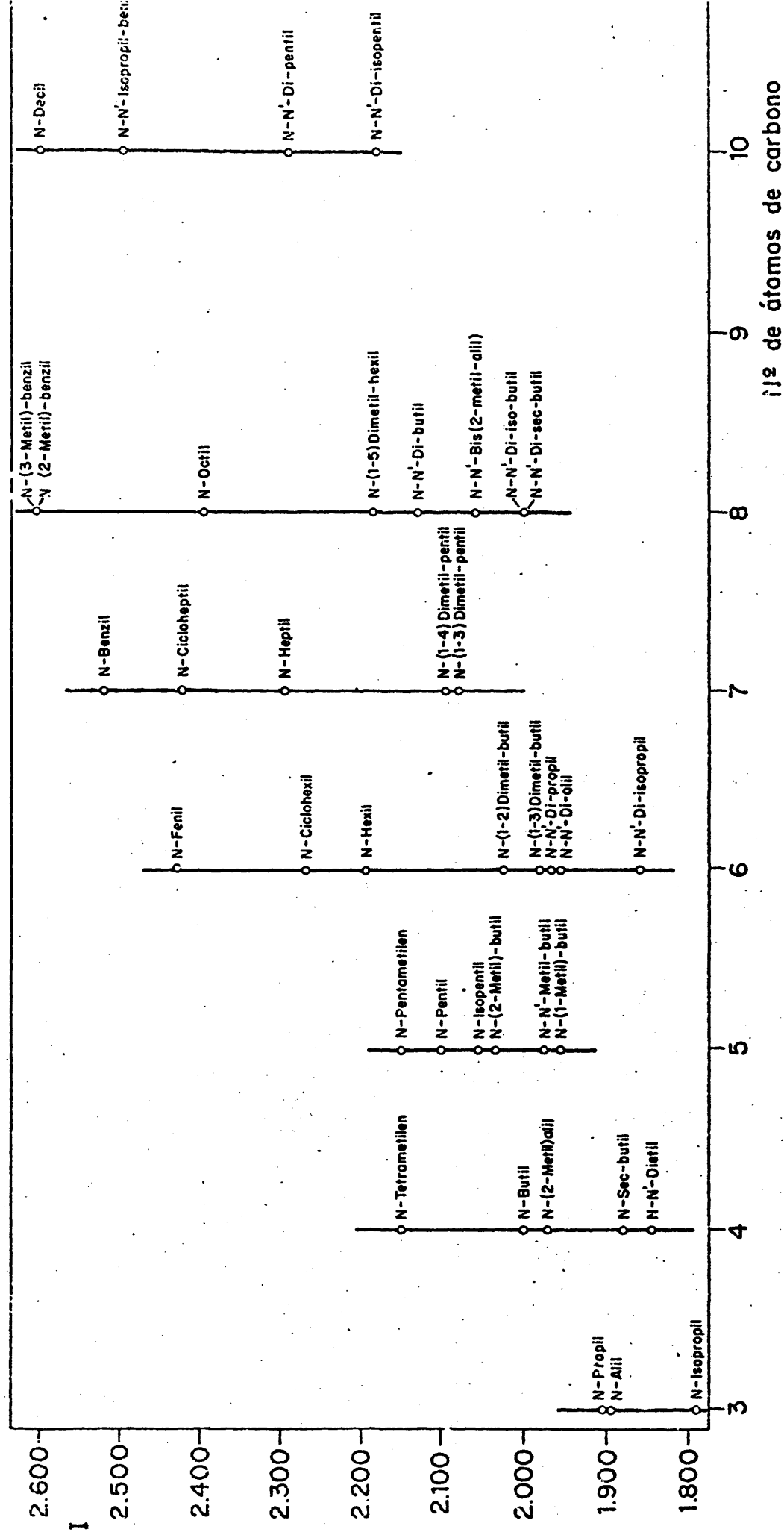


FIG.15.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON LA ESTRUCTURA MOLECULAR Y NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA VARIAS BENZAMIDAS EN COLUMNA DE OV-25 A 160°C.

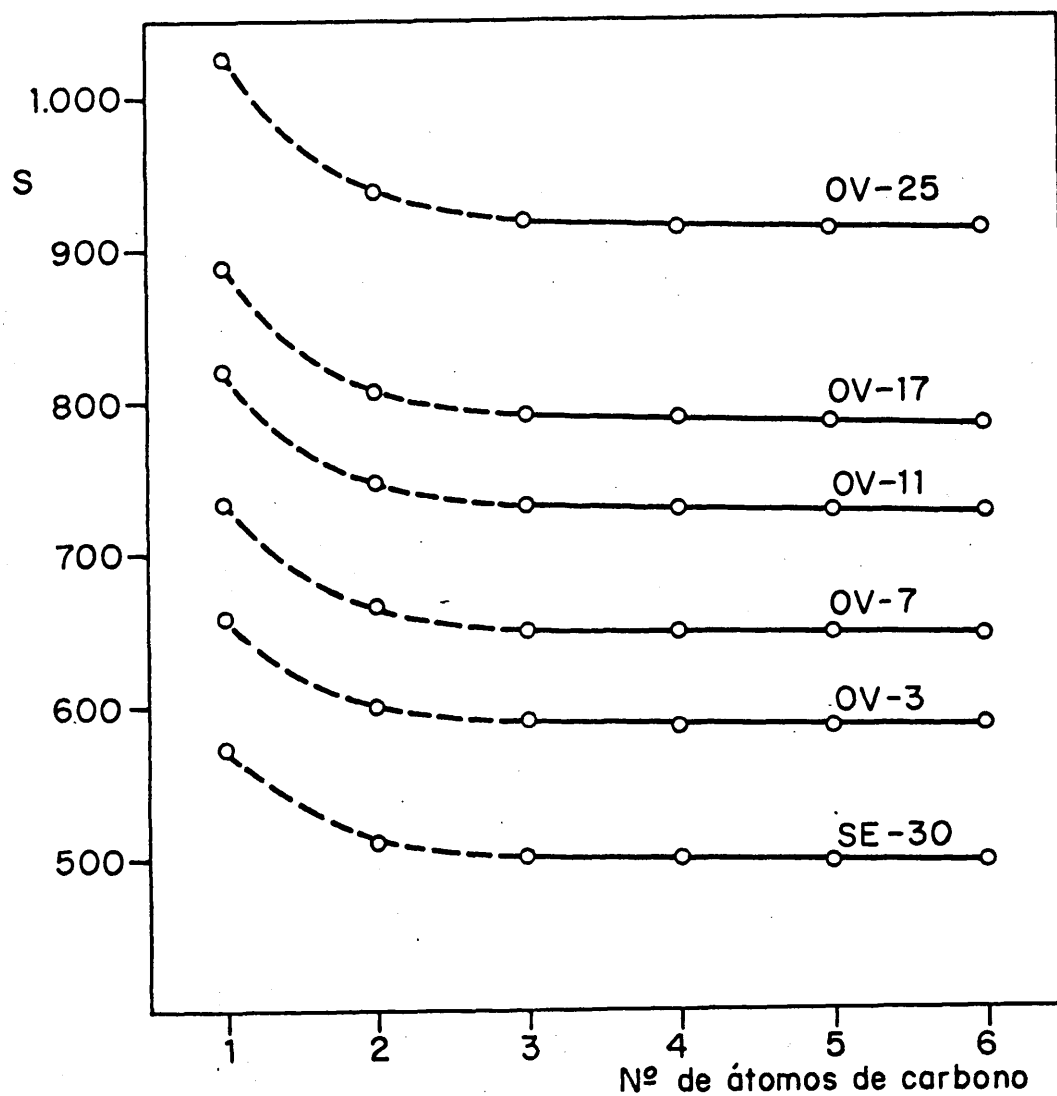


FIG.16.- VARIACION DE LA SELECTIVIDAD CON EL NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO PARA N-ALQUILBENZAMIDAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 180°C

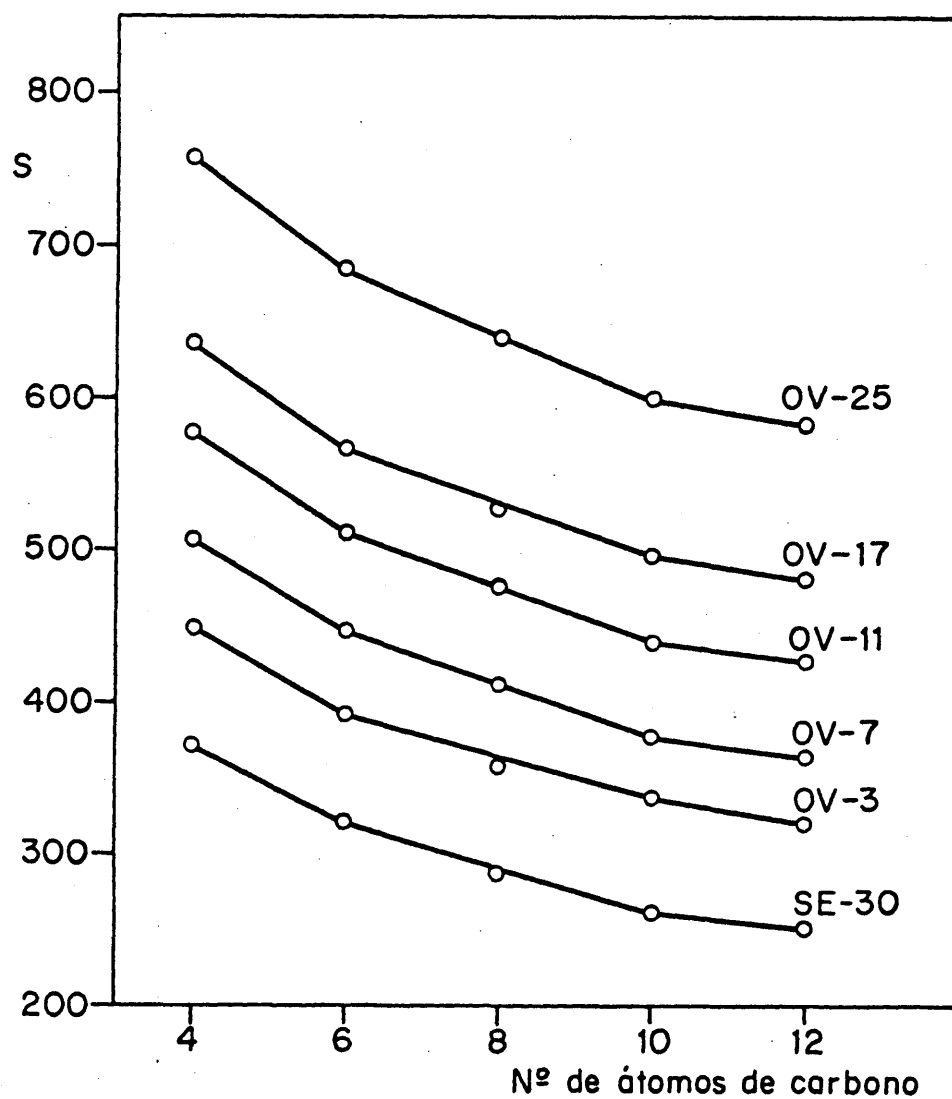


FIG.17.- VARIACION DE LA SELECTIVIDAD CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA N-N'-DI-ALQUIL-BENZAMIDAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 180°C.

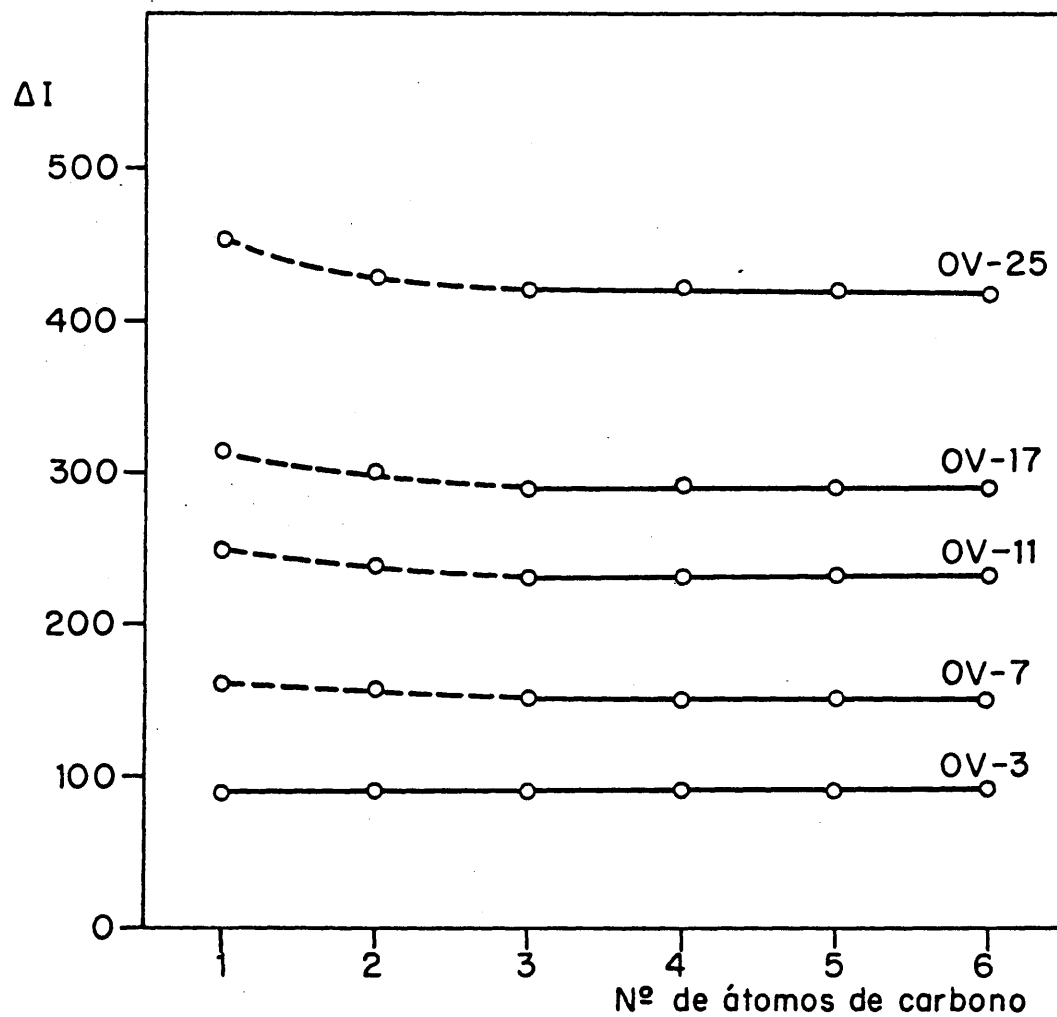


FIG.18.- VARIACION DE LA DISPERSION DE INDICES CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA N-ALQUIL-BENZAMIDAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 180°C.

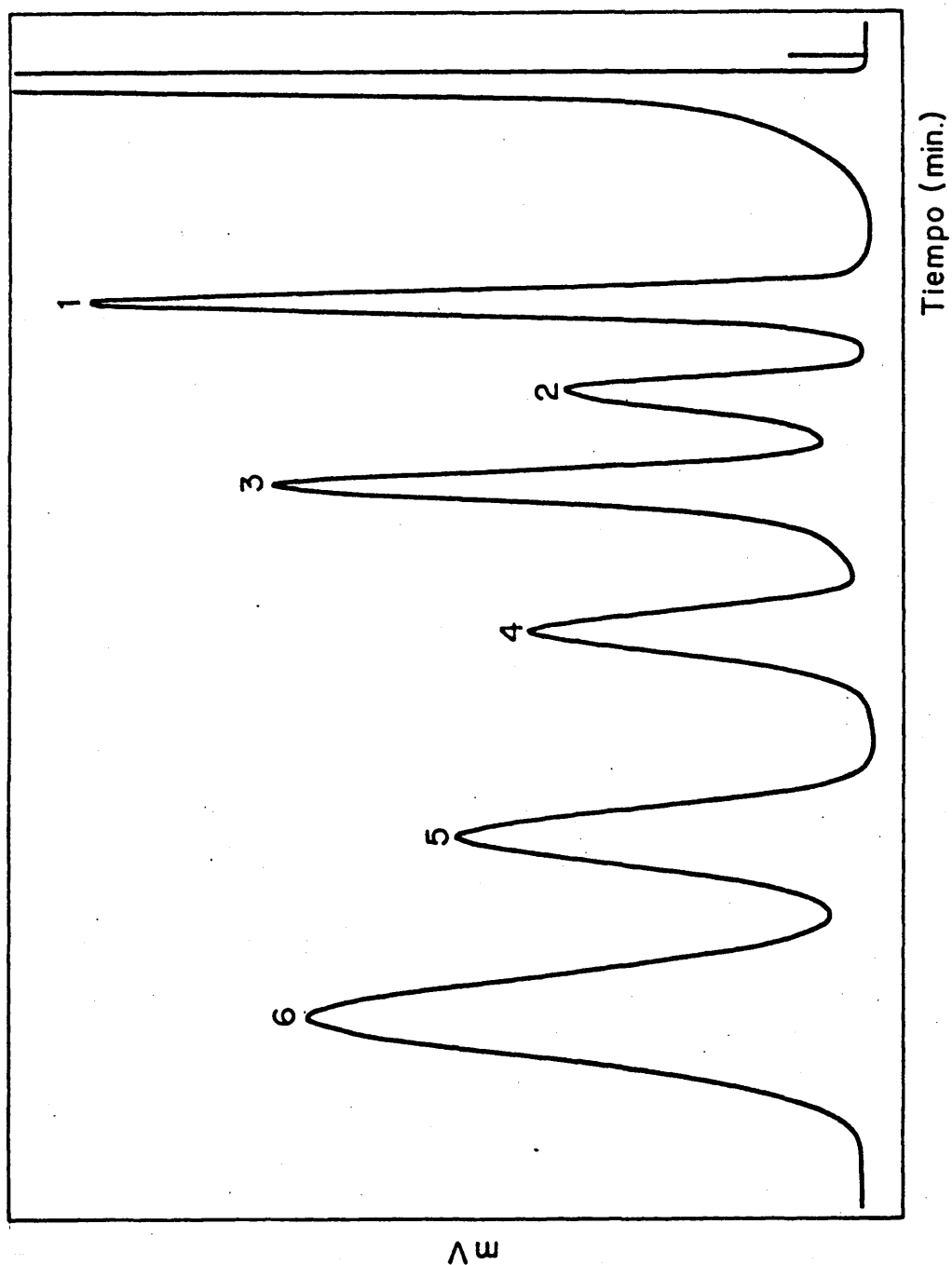


FIG. 20.- CROMATOGRAMA DE UNA MEZCLA DE 2-4 DNFT Y PARAFINAS EN COLUMNA DE OV-7 AL 5%. TEMPERATURA 220°C.

1.- Heneicosano 2.- 2-4, DNF-etil-tioéter 3.- 2-4, DNF-propil-tioéter 4.- 2-4, DNF-butil-tioéter 5.- 2-4, DNF-pentil-tioéter 6.- Pentacosano.

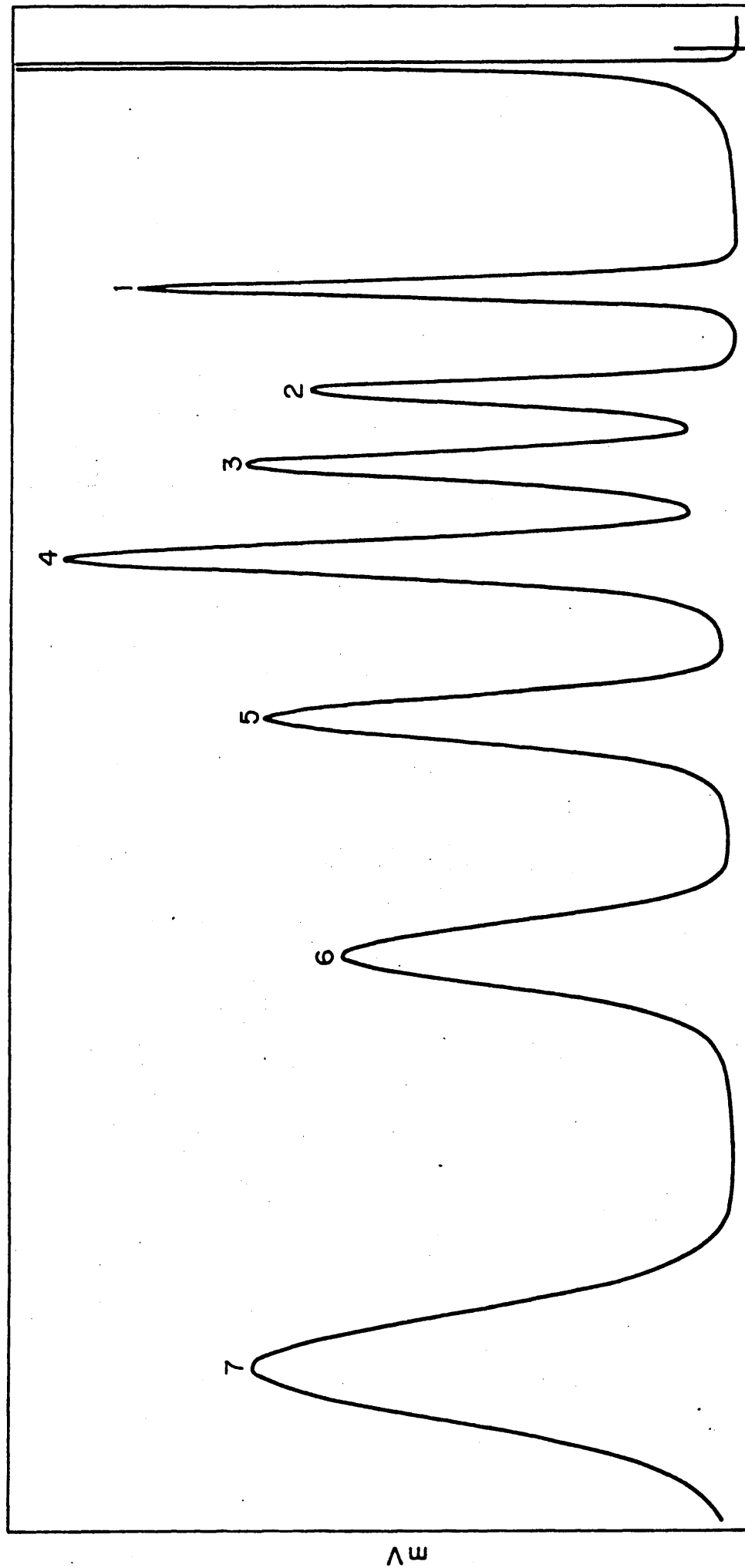


FIG. 21.- CROMATOGRAMA DE UNA MEZCLA DE 2-4 DNFS Y PARAFINAS EN COLUMNA DE OV-7 AL 5%. TEMPERATURA 220°C

1.- Heneicosano 2.- 2-4, DNF-metil-sulfona 3.- 2-4, DNF-etil-sulfona 4.- 2-4, DNF-propil-sulfona
5.- 2-4, DNF-butil-sulfona 6.- 2-4, DNF-pentil-sulfona 7.- Hexacosano.

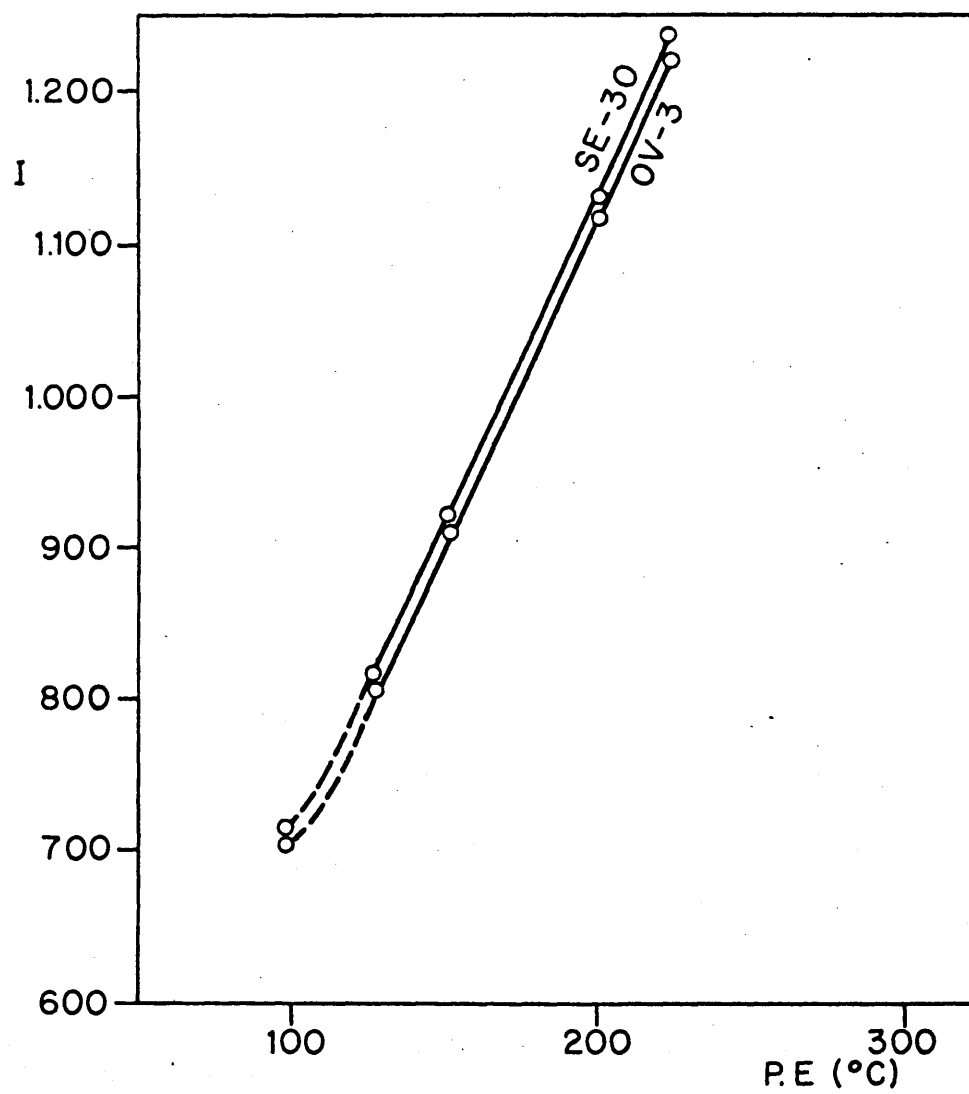


FIG.22.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL PUNTO DE EBULLICION PARA n-MERCAPTANOS A 200°C.

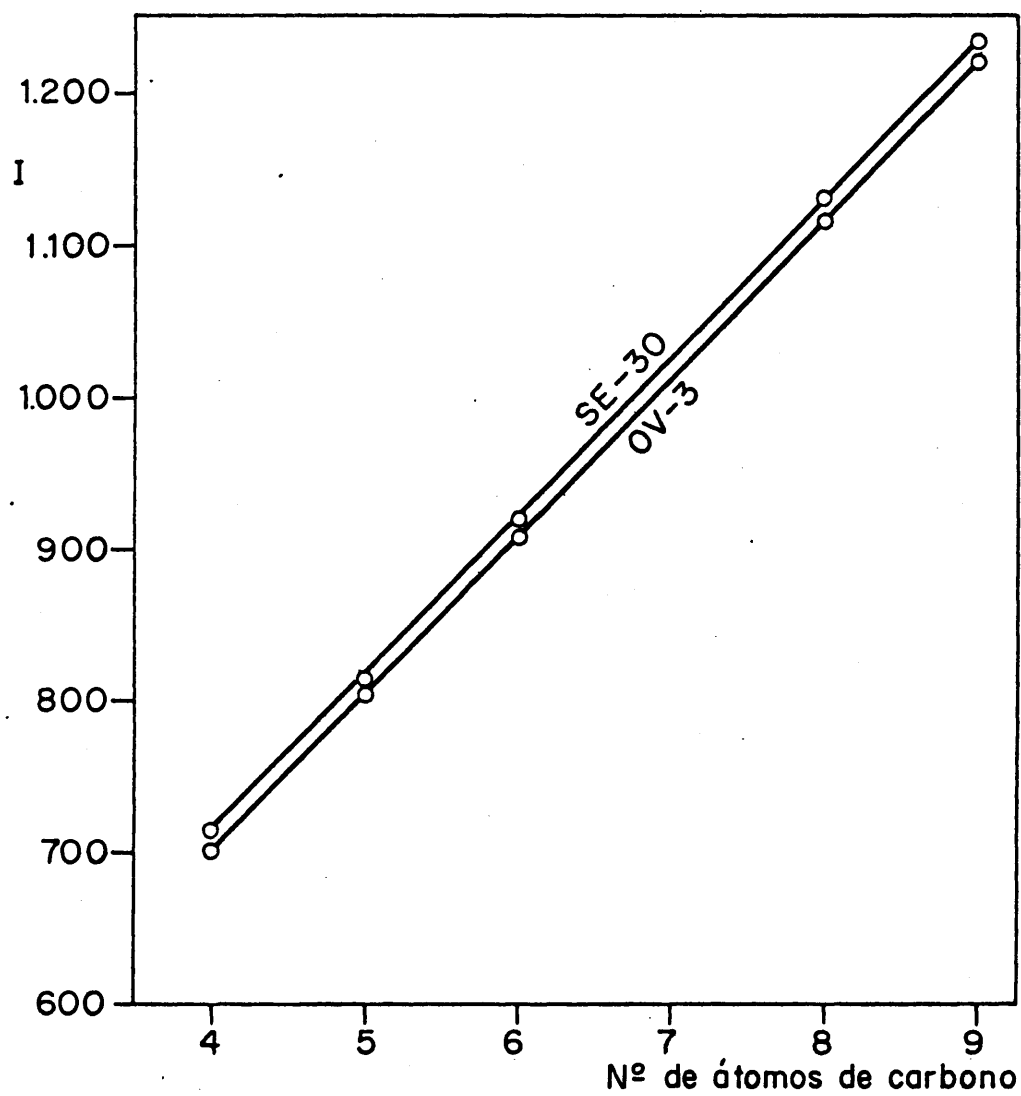


FIG.23.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION
CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PA
RA n-MERCAPTANOS A 200°C.

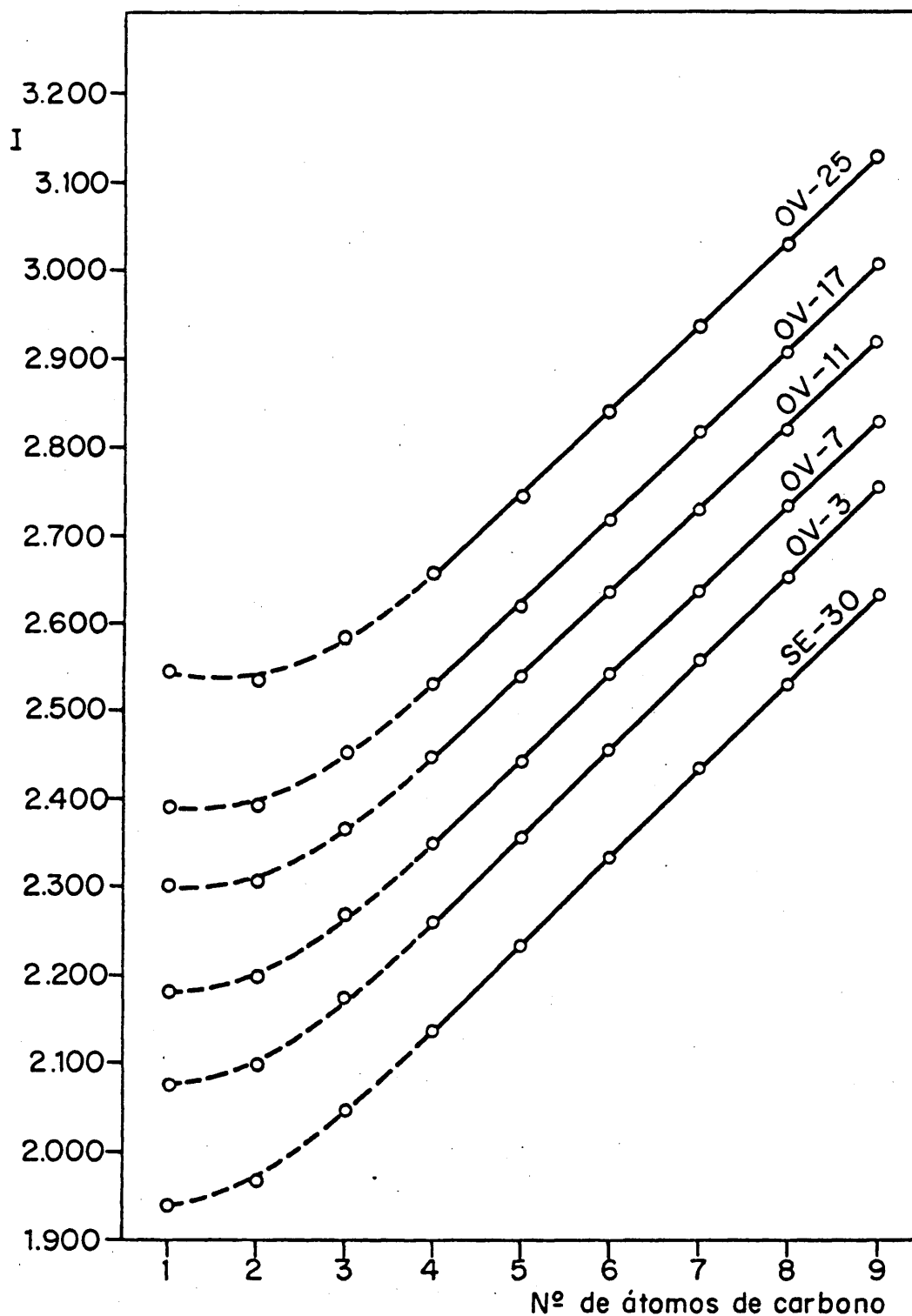


FIG.24.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA 2-4 DNF-ALQUIL-TIOETERES EN DIFERENTES COLUMNAS A 220°C.

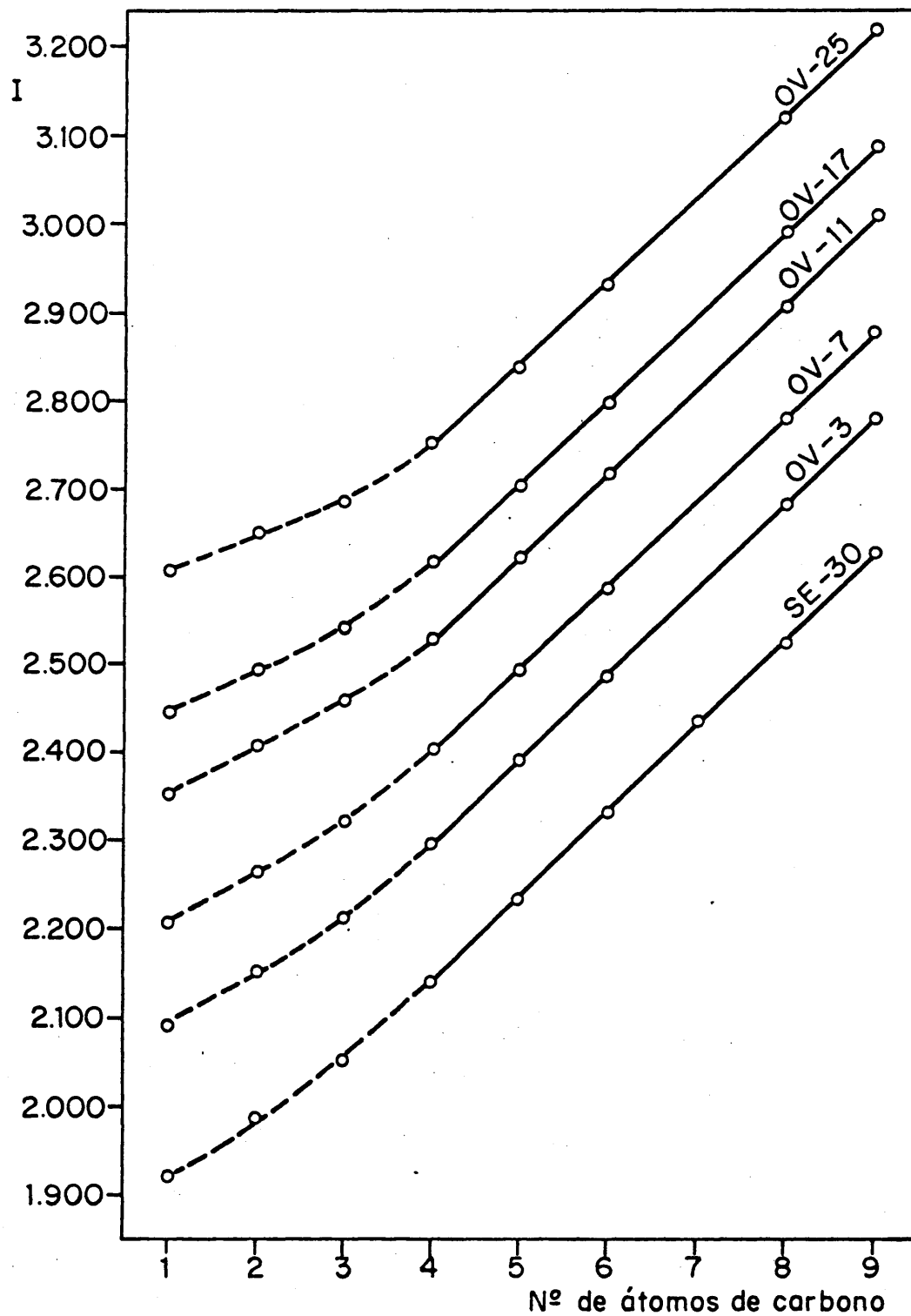


FIG.25.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA 2-4 DNF-ALQUIL-SULFONAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 220°C.

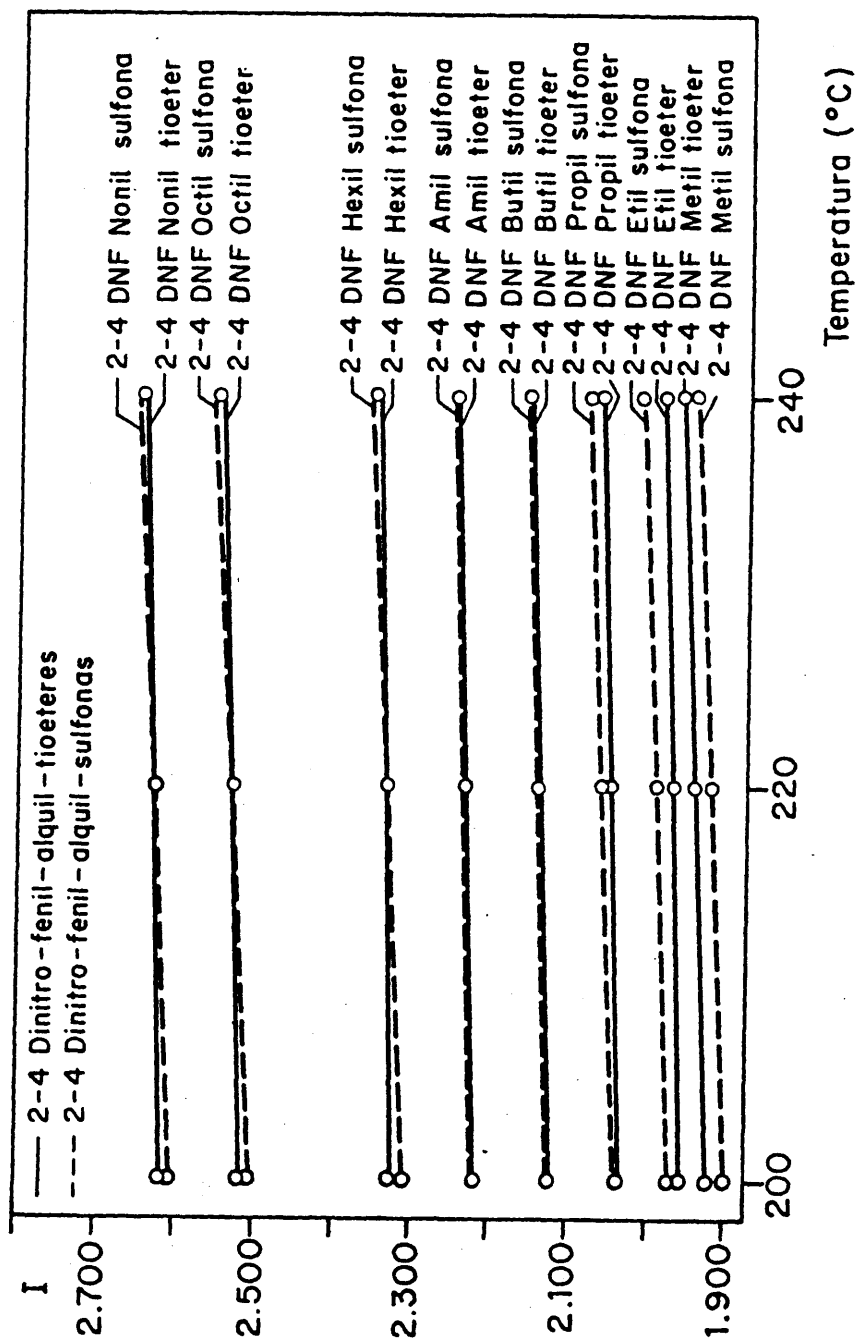


FIG. 26.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCION CON LA TEMPERATURA PARA 2-4 DNFT Y 2-4 DNFS EN COLUMNA DE SE-30.

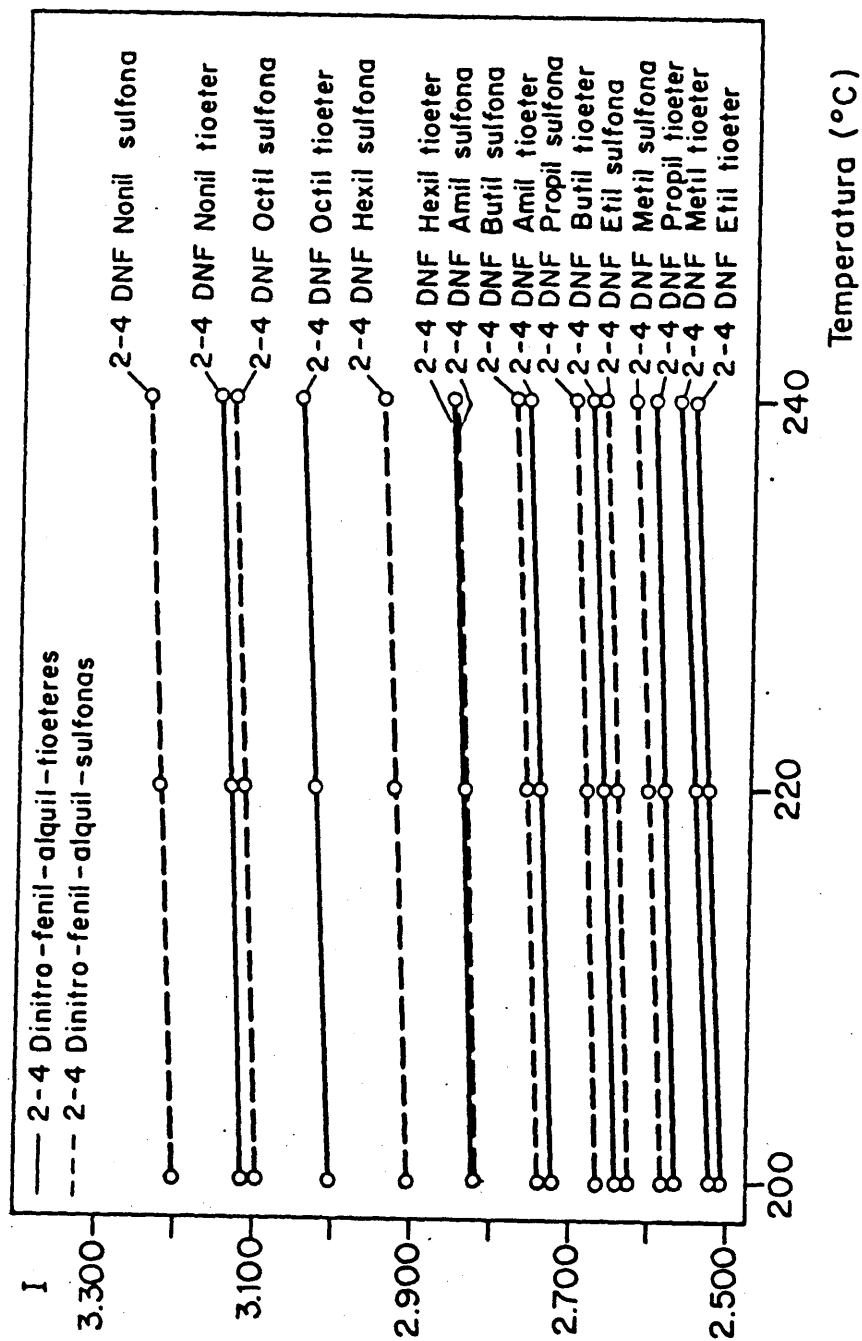


FIG. 27.- VARIACION DE LOS INDICES DE RETENCIÓN CON LA TEMPERATURA PARA 2-4 DNFT Y 2-4 DNFS EN COLUMNA DE OV-25.

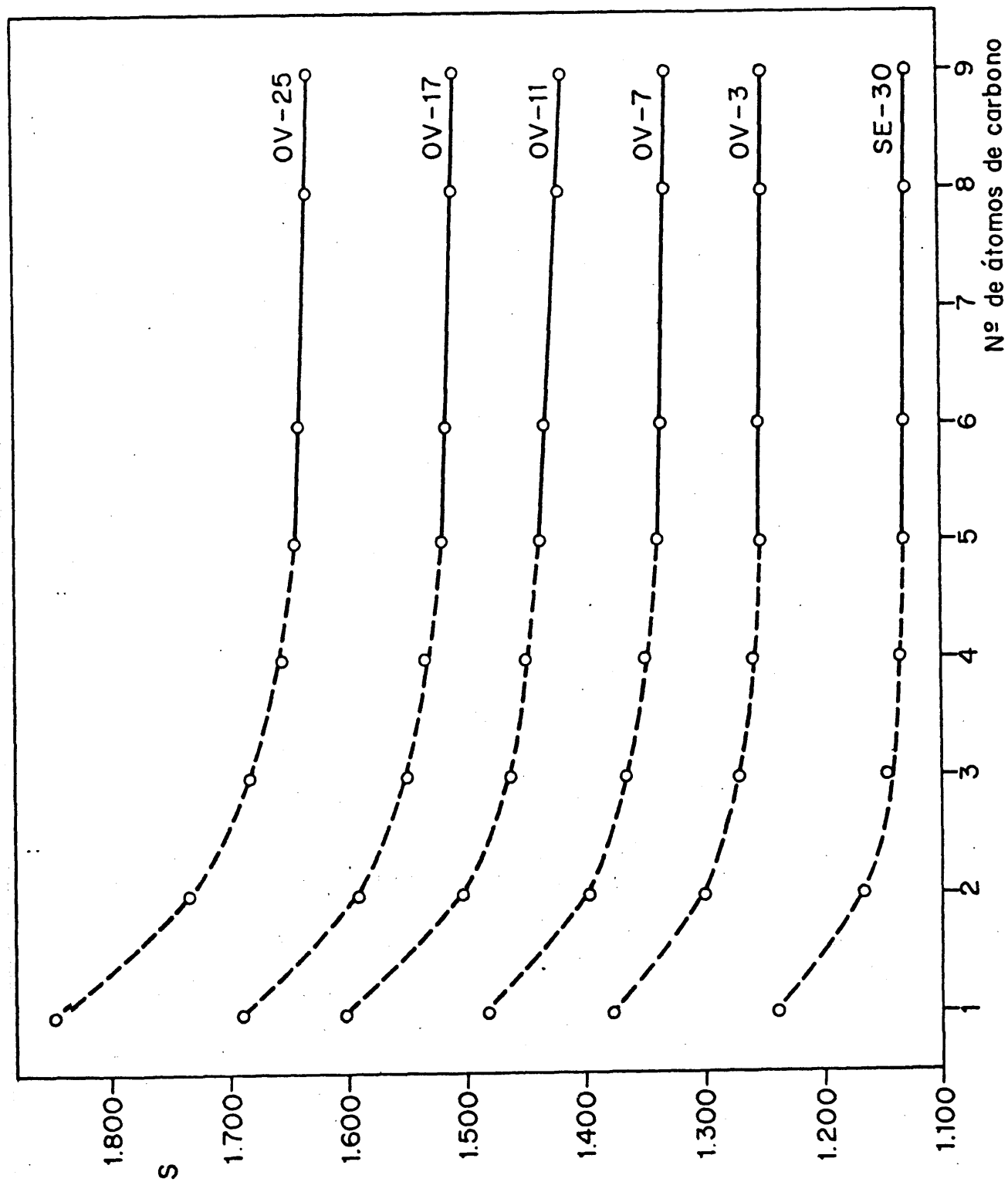


FIG. 28.- VARIACION DE LA SELECTIVIDAD CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBO
NO PARA 2-4 DNF-ALQUIL-TIOETERES EN DIFERENTES COLUMNAS A 220°C

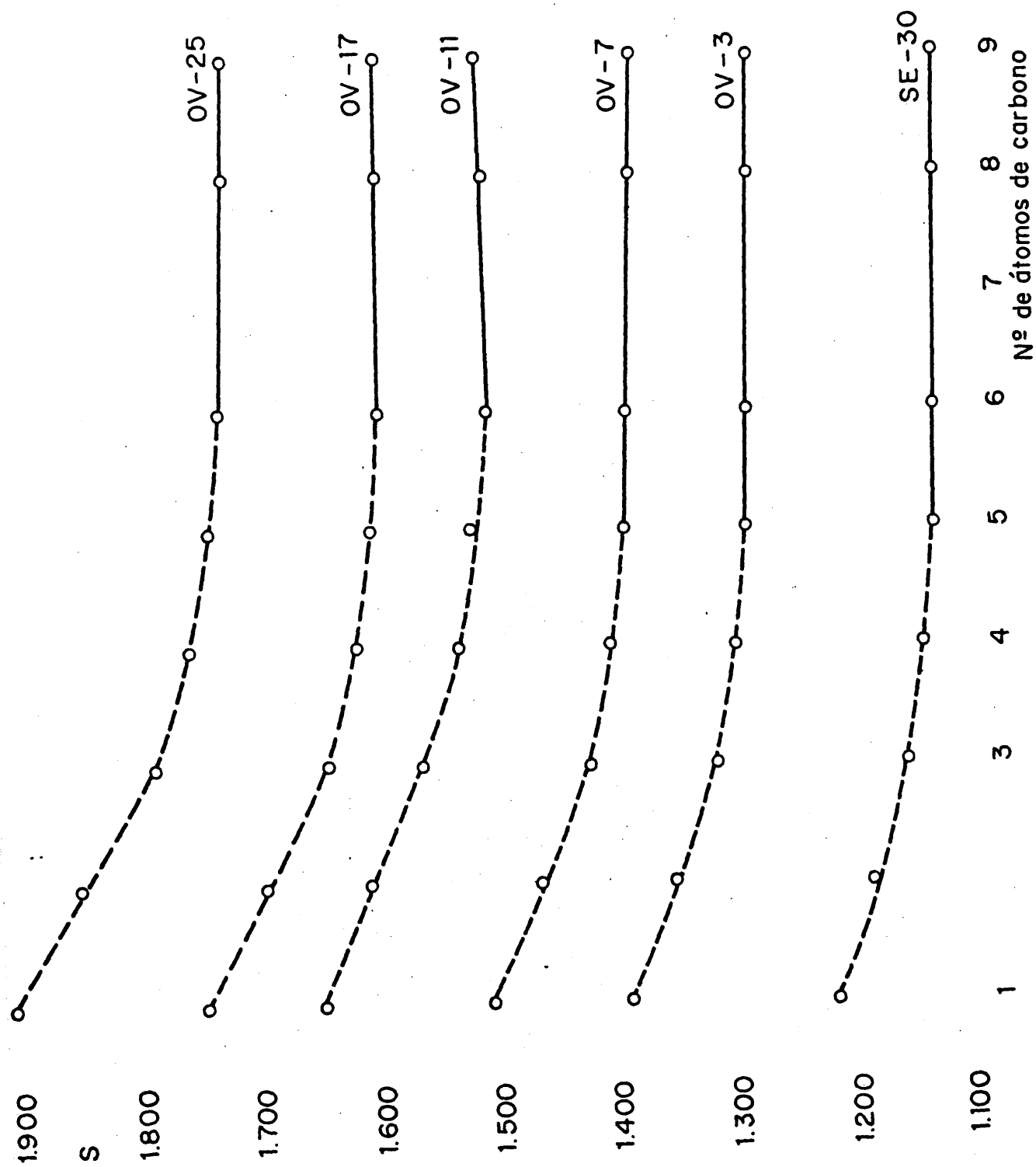


FIG.29.- VARIACION DE LA SELECTIVIDAD CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA 2-4 DNF-ALQUIL-SÚLFONAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 220°C.

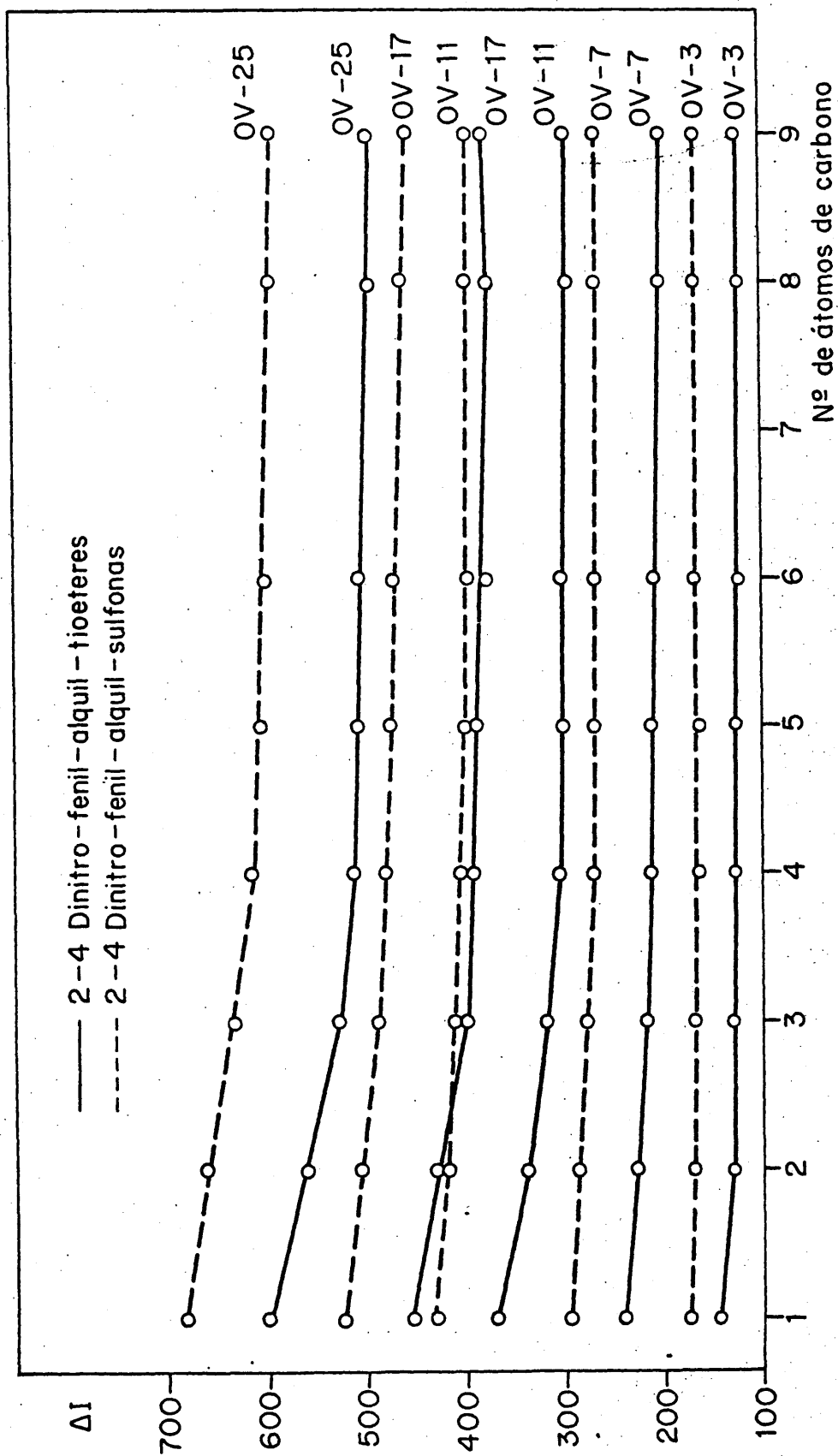


FIG.30.- VARIACION DE LA DISPERSION DE INDICES CON EL NUMERO DE ATOMOS DE CARBONO PARA 2-4 DNF-ALQUIL-TIOETERES Y 2-4 DNF-ALQUIL SULFONAS EN DIFERENTES COLUMNAS A 200°C.